PENNING-SPEKTROSKOPIE AN OBERFLÄCHEN AM BEISPIEL VON ADSORBIERTEM NCCN AUF PD (100)

Im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

vorgelegt von
Klaus Besenthal
aus Winsen/Luhe

Berlin 1986

PENNING-SPEKTROSKOPIE AN OBERFLÄCHEN AM BEISPIEL VON ADSORBIERTEM NCCN AUF PD (100)

Im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

vorgelegt von
Klaus Besenthal
aus Winsen/Luhe

Berlin 1986

1. Gutachter: Prof. A.M. Bradshaw, PhD
2. Gutachter: Prof. Dr. G. Kaindl
Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 1986

INHALTSVERZEICHNIS

I. Einleitung 1

II. Penning-Spektroskopie 4
1. Penning-Spektroskopie an Oberflächen 8

III. Experimenteller Aufbau 17
1. Meßkammer 17
2. Strahlapparatur 23
3. Weitere experimentelle Methoden 34
3.1 UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) 34
3.2 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) 36
3.3 Beugung langsamer Elektronen (LEED) 37
4. Testmessungen 38

IV. Resultate der Untersuchungen an NCCN 45
1. Ergebnisse der Thermischen Desorptionsspektroskopie 48
1.1 Adsorption von NCCN bei 300 K 48
1.2 Adsorption von NCCN bei 100 K 55

2. Ergebnisse der Penning-Spektroskopie 64
2.1 Adsorption von NCCN bei 300 K 64
2.2 Adsorption von NCCN bei 100 K 69

3. Ergebnisse der UV-Photoelektronenspektroskopie 85
3.1 Adsorption von NCCN bei 300 K 85
3.2 Adsorption von NCCN bei 100 K 89
3.3 Winkelabhängige UPS-Messungen zur Aufklärung der Adsorbatsymmetrie 95

4. Ergebnisse der LEED-Untersuchungen 105

V. Zusammenfassung und Ausblick 107

VI. Literatur-Verzeichnis 110

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549614_0036

I. EINLEITUNG

Ein wesentlicher Aspekt von Untersuchungen in der Oberflächenphysik ist die Aufklärung der elektronischen Strukturen von Festkörperoberflächen sowie von Atomen und Molekülen, die chemisch an Oberflächen gebunden sind. Diese elektronischen und damit energetischen Eigenschaften spielen im allgemeinen die entscheidende Rolle für den Ablauf von Reaktionen bei der heterogenen Katalyse und bestimmen unter anderem die Selektivität und Ausbeute bei Reaktionsprozessen an Oberflächen. Bei den üblicherweise eingesetzten elektronenspektroskopischen Untersuchungsmethoden kommen dabei entweder Elektronen (z. B. bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie und der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie) oder Photonen (z. B. bei der UV- oder der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) als Sonden zur Anwendung. Diese Sonden dringen in die Oberfläche ein, führen zu einer elektronischen Anregung des Substrats oder Adsorbats und verursachen die Emission von Elektronen, die experimentell nachweisbar sind. Diese im Experiment registrierbaren Elektronen enthalten aufgrund ihrer Energie- und Winkelverteilung wesentliche Informationen über das zu untersuchende System. Dabei ist die Eindringtiefe der Primärteilchen (hier Elektronen oder Photonen) größer, als die mittlere freie Weglänge der bei dem Prozeß freigewordenen Elektronen im Festkörper (55). Entscheidend ist in diesem Fall dementsprechend die Ausdringtiefe der Elektronen. Die geringste Ausdringtiefe (etwa 2 - 3 Atomlagen) und damit die höchste Oberflächenempfindlichkeit haben Elektronen mit einer kinetischen Energie zwischen 40 und 100 eV (55). Obwohl Elektronen bei diesen Energien eine relativ oberflächenempfindliche Spektroskopie ermöglichen, ergibt sich die Elektronenemission doch als eine gewichtete Mittelung von Beiträgen aus verschiedenen Tiefen. Bei der Untersuchung einer Adsorbatlage kann das zu nichtseparablen Überlagerungen von adsorbat- und substratspezifischer Emission führen. Aus diesem Grunde wäre der Einsatz einer Methode ideal, die ausschließlich Informationen aus dem Adsorbat gewinnt (bzw. aus der er-

sten Atomlage im Falle einer reinen Festkörperoberfläche). Dazu sind in jedem Fall andere Sonden erforderlich, als die üblicherweise verwendeten Elektronen oder Photonen. Mit der Penning-Spektroskopie ist eine derartige Methode verfügbar, da die Primärteilchen (elektronisch in einen metastabilen Zustand angeregte Atome) die Eindringtiefe Null haben, so daß die Emission von Elektronen auf einen lokal an der Oberfläche stattfindenden Prozeß zurückzuführen ist.

Als wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit wurde zunächst der experimentelle Aufbau einer Apparatur vorgenommen, die sich zusammensetzt aus der eigentlichen Meßkammer, der Metastabilenquelle und allen dazugehörigen Versorgungskomponenten. Die Meßkammer - ein Edelstahlrezipient in Ultra-Hoch-Vakuum-Technik - wurde mit den Analysesystemen ausgerüstet, wobei ein großer Teil dieser Geräte im Fritz-Haber-Institut konstruiert und angefertigt worden war. Basierend auf dem Konstruktionsprinzip einer bereits erprobten Anlage (43) wurde die experimentell aufwendige Strahlapparatur entwickelt und aufgebaut. Der wichtigste Aspekt war dabei die Maximierung des Metastabilenstromes. Die meisten Komponenten zur Strahlerzeugung und Präparation der Metastabilen wurden ebenfalls im Fritz-Haber-Institut hergestellt, wobei einige dieser Komponenten in der Abteilung Oberflächenphysik des Fritz-Haber-Instituts völlig neu konzipiert worden waren. Einen Teil der Aufbauphase nahm die Justierung und Inbetriebnahme der verschiedenen Teilkomponenten in Anspruch. Im Anschluß an eine Testphase, die der Optimierung und Bestimmung der strahlerzeugenden Parameter sowie der Strahleigenschaften selbst diente, wurden mehrere Probemessungen durchgeführt. Im weiteren Verlauf des Aufbaus wurde ein Prozeßrechner an das System angeschlossen, der einerseits den Meßprozeß steuert, andererseits die dabei anfallenden Daten registriert. Durch die neue Konzeption der Strahlapparatur wurde die angestrebte hohe Intensität des Metastabilenstrahles sogar noch deutlich übertroffen, so daß die bei Untersuchungen in der Oberflächenphysik sehr kritische Meßdauer über die Erwartungen hinaus reduziert werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Penning-Spektroskopie erstmals an adsorbiertem Dizyan (NCCN) eingesetzt. Die außerdem angewendeten Untersuchungsmethoden UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS), Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS) sowie die Beugung langsamer Elektronen (LEED) dienten einerseits der Charakterisierung des Adsorbatsystems, andererseits sollten sie den Bezug zu älteren Arbeiten in der Literatur über adsorbiertes Dizyan herstellen (40, 85-99). NCCN ist in der Gasphase ein lineares, 4-atomiges Molekül, wobei zwei CN-Einheiten über ihre C-Atome durch eine σ-Bindung gekoppelt sind. Die CN-Gruppen selbst enthalten jeweils eine Dreifachbindung. Das an der Oberfläche gebundene NCCN ist ein komplexes Adsorbatsystem, was eine wesentliche Ursache für die geringe Anzahl von Untersuchungen an adsorbiertem Dizyan sein mag. Andererseits ist aus einigen Arbeiten bekannt (40, 85-99), daß NCCN auf den meisten untersuchten Oberflächen - abhängig von der Temperatur - molekular oder in CN-Gruppen dissoziiert vorliegen kann. Damit bietet sich Dizyan als eine Quelle für CN bei der Adsorption an. Da CN in seiner elektronischen Struktur den Systemen CO und NO sehr ähnlich ist (CN^-, CO und NO^+ bilden ein isoelektronisches Trio), wird eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen diesen Spezies in Bezug auf die Adsorption erwartet. Wegen der großen Menge an Veröffentlichungen über chemisorbiertes CO und NO bietet sich ein Vergleich dieser Resultate mit den Ergebnissen für adsorbiertes CN an. Die Zusammenfassung der Ergebnisse älterer Untersuchungen an adsorbiertem Dizyan (40, 85-99) läßt sich nicht in einem widerspruchsfreien Bild interpretieren (siehe Diskussionen in Kapitel IV). In der vorliegenden Arbeit wurden umfangreiche Messungen am System Pd(100)/NCCN bzw. Pd(100)/CN durchgeführt, die den Temperaturbereich von 100 K bis 300 K (bezüglich der Adsorption) sowie Zwischentemperaturen unter Kombination der zur Verfügung stehenden Meßmethoden umfassen. Unter besonderer Berücksichtigung der Resultate der Penning-Spektroskopie ergibt sich damit erstmals ein konsistentes Bild über adsorbiertes Dizyan (NCCN sowie CN) in diesem Temperaturbereich.

II. PENNING-SPEKTROSKOPIE

Der Begriff der Penning-Spektroskopie geht zurück auf F.M. Penning, der im Jahre 1927 feststellte, daß geringe Beimischungen von Fremdatomen bei Gasentladungen eine Reduzierung der Zündspannung bewirken (1,2). Dies führte er auf angeregte, langlebige (metastabile) Zustände der Fremdatome zurück, die dadurch in der Lage sind, Energie "zwischenzuspeichern". Als Metastabile werden Atome oder Moleküle bezeichnet, die sich in einem elektronisch angeregten Zustand befinden und für die ein Übergang unter Emission eines Photons in den Grundzustand wegen der Auswahlregeln (für Dipolübergänge) verboten ist. Das Übergangsverbot ist gleichzusetzen mit einer großen Lebensdauer in diesen Zuständen, was die Metastabilen zu einer ausgezeichneten Sonde für die Spektroskopie macht, da sie ihre Anregungsenergie in einem Stoßprozeß an Atome, Moleküle und Festkörperoberflächen abgeben können. Der für die Spektroskopie entscheidende Prozeß:

1) $$X^* + B \longrightarrow X + B^+ + e^-$$

wird allgemein als Penningionisation oder Penningprozeß bezeichnet. Dabei ist X^* das metastabile Atom, B das Targetatom, X das (vormals) Metastabile nach dem Abregungsprozeß, B^+ das ionisierte Targetatom und e^- das emittierte Elektron. In der Abbildung 1 ist der Mechanismus dieses Prozesses für die Gasphase schematisch dargestellt. Als Beispiel wird das metastabile He^*-Atom herangezogen, wo ein 1s-Elektron in das 2s-Orbital angeregt ist, so daß ein Singulett- oder ein Triplett-Zustand möglich ist. Bei dem in der Regel stattfindenden Austauschübergang wird das Loch in der 1s-Schale des He^* durch ein Elektron des Targets aufgefüllt (Tunnelprozeß) und die dabei freiwerdende Energie auf das angeregte 2s-Elektron des He^* übertragen, so daß dieses emittiert wird (Augerprozeß oder Augerabregung).
Der direkte Übergang ist nur möglich, wenn das Übergangsverbot von 2s nach 1s aufgehoben wird, was nur durch die Wech-

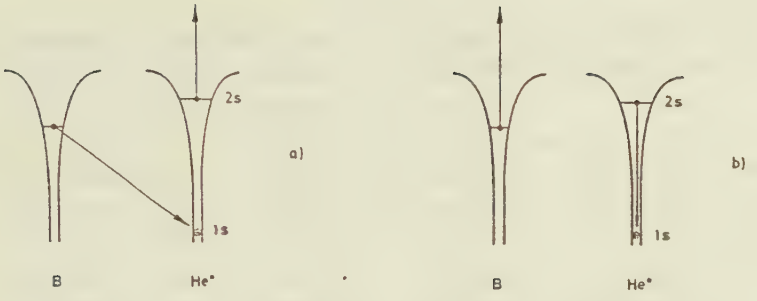


Abb.1: Darstellung des Penning-Prozesses in der Gasphase, a) Austausch-Übergang, b) direkter Übergang

selwirkung mit dem Target geschehen kann. Für die Triplett-Konfiguration des He^* bleibt der direkte Übergang in jedem Fall verboten, da die Coulomb-Wechselwirkung nicht den notwendigen Spin-Umklapp bewirken kann. Aber auch für den Singulettzustand ist der Austauschprozeß dominant (23).

Penning-Spektroskopie an Molekülen und Atomen wird etwa seit Mitte der Sechziger Jahre betrieben (17,18). Experimentell kann die Gasphasenspektroskopie so realisiert werden, daß der Metastabilenstrahl und der Strahl der zu analysierenden Teilchen sich kreuzen und die bei der Reaktion 1) freiwerdenden Elektronen spektroskopiert werden.
Theoretische Arbeiten zur Gasphasen-Penningspektroskopie stammen von Nakamura (19) und Miller (20). Übersichtsartikel finden sich bei Niehaus (21) und Haberland und Mitarbeitern (22). Bevorzugte Verwendung als Metastabile finden Edelgase, insbesondere He, wegen ihrer hohen Anregungsenergie. In der Tabelle 1 sind einige Parameter von He, Ne und Ar aufgeführt.
Gut erläutern läßt sich der Penningprozeß an Hand eines Potentialkurvenbildes (Abb.2). Die obere Kurve stellt den Potentialverlauf $V^*(r)$ dar zwischen dem Metastabilen und dem Targetatom, die untere Kurve das Potential $V^+(r)$, welches

Atom	Elektronische Konfiguration	Anregungs-energie (eV)	Ionisierungs-energie (eV)	Lebensdauer (seo)
He	$1s2s(^3S_1)$	19.820	4.768	6200
	$1s2s(^1S_0)$	20.616	3.972	0.02
Ne	$2p^5 3s(^3P_2)$	16.619	4.946	24.4
	$2p^5 3s(^3P_0)$	16.716	4.849	430
Ar	$3p^5 4s(^3P_2)$	11.548	4.211	55.9
	$3p^5 4s(^3P_0)$	11.723	4.036	44.9

Tabelle 1: Parameter von He, Ne und Ar (übernommen von 24)

nach dem Ionisationsprozeß zwischen dem abgeregten "Metastabilen" und dem Ion vorliegt. Die kinetische Energie e(r) der bei dem Prozeß emittierten Elektronen wird durch die Pfeile zwischen den beiden Kurven dargestellt und ergibt sich aus der Energieerhaltung:

$$2) \qquad E_t = E_{kin}(r) + V^*(r) = E_{kin}(r) + V^+(r) + e(r)$$

E_t ist die Gesamtenergie, $E_{kin}(r)$ die kinetische Energie der beteiligten Stoßpartner in derem Schwerpunktsystem. Aus 2) folgt für die kinetische Energie der emittierten Elektronen :

$$3) \qquad e(r) = V^*(r) - V^+(r)$$

Die maximale Elektronenenergie wird im Abstand r' erreicht, der den klassischen Umkehrpunkt kennzeichnet. Bei Abständen, die geringer als r' sind, würden die Atome nach dem Stoß negative kinetische Energien besitzen, was mit dem klassischen Bild nicht vereinbar ist. An der Stelle r_o werden die Elek-

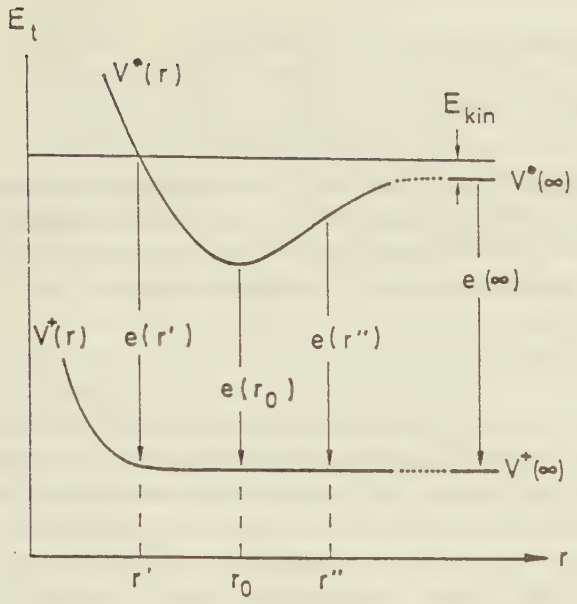


Abb.2: Potentialverlauf beim Penningprozeß zwischen dem Metastabilen und dem Target vor dem Übergang (oben) und nach dem Übergang (unten) (nach 24)

tronen mit minimaler Energie emittiert, im Unendlichen erreichen sie den asymptotischen Grenzwert e(∞). Die tatsächlich bei dem Prozeß zur Verfügung stehende Anregungsenergie e* ist im Allgemeinen kleiner als der asymptotische Wert e(∞). Die Ursache liegt darin, daß die beiden Stoßpartner bei ihrer Annäherung kurzfristig ein Quasi-Molekül bilden. Da das Metastabile ein einzelnes s-Elektron in der äußeren Schale enthält (es hat einen Alkali-Charakter), ist es sehr reaktiv. Abhängig vom Charakter des Stoßpartners wird die Potentialkurve ein Minimum im Abstand r_0 aufweisen, der dem Gleichgewichtsabstand des kurzzeitig gebildeten Moleküls entspricht. Die Differenz zwischen der asymptotischen und der

effektiven Anregungsenergie ist :

4) $\Delta e(r) = e(\infty) - e(r)$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Prozeß auf der einlaufenden oder auslaufenden Trajektorie bei einem Abstand r stattfindet, wird bestimmt durch die Übergangsrate P(r). F(r) läßt sich durch eine Exponentialfunktion beschreiben (21) :

5) $F(r) = e^{(-ar)}$

Die Übergangsrate ist in erster Näherung gegeben durch das Quadrat des Überlappintegrals der Wellenfunktionen des Atomorbitals, welches ionisiert wird, und des unbesetzten 1s-Zustands des Metastabilen (He^*) (50). Die exponentielle Abhängigkeit von F(r) ist auf den exponentiellen Abfall der Wellenfunktionen zurückzuführen. Für alle bekannten Systeme (50) wird festgestellt, daß der repulsive Teil von $V^*(r)$ bei größeren Abständen r einsetzt, als dies der Fall ist bei $V^+(r)$. Diese Feststellung ist plausibel, da das Metastabile (z.B. He^*) gegenüber dem Atom im Grundzustand eine relativ große Ausdehnung aufweist (Größenverhältnis von mehr als 5:1 (50). Umgekehrt ist das nach dem Prozeß vorliegende Ion als klein anzusehen gegenüber seinem Atom. Mit dieser Plausibilitätsbetrachtung lassen sich die unterschiedlichen Potentialverläufe von $V^*(r)$ und $V^+(r)$ verstehen. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Penning-Prozeß durch die drei Größen $V^*(r)$, $V^+(r)$ und die Übergangsrate F(r) gut beschrieben wird.

II.1. Penning-Spektroskopie an Oberflächen

Untersuchungen zur Wechselwirkung von Ionen und metastabilen Atomen mit Metalloberflächen wurden bereits 1930 und in den darauf folgenden Jahren durchgeführt (3-6). Eine ausgezeichnete Diskussion zur Wechselwirkung von Metastabilen und Ionen

mit Metalloberflächen liefert Hagstrum (7,8).
Erst die in den letzten ca. 20 Jahren zunehmend verbesserte Ultra-Hoch-Vakuum-Technik schuf die Voraussetzungen für Messungen an wohldefinierten Oberflächen (mit einer geringen Kontamination der Probe durch das Restgas). Unter diesen Bedingungen konnten in den letzten Jahren in der Arbeitsgruppe von Prof. G. Ertl Resultate gewonnen werden, die zum erstenmal zu einer genaueren Beschreibung der ablaufenden Prozesse führten, insbesondere des Penningübergangs an Festkörperoberflächen (9-13). Die Wirksamkeit des Penningmechanismus konnte vorher nur bei der Spektroskopie an Molekülkristallen von Kuchitsu und Mitarbeitern nachgewiesen werden (14-16).
Bei der Wechselwirkung mit Festkörperoberflächen koppelt das Metastabile nicht an ein System von wenigen diskreten Niveaus (wie im Falle von Atomen oder Molekülen), sondern sieht das Spektrum von quasikontinuierlichen Zuständen (Bänder) des Festkörpers. Dadurch wird die Situation gegenüber der Gasphase etwas modifiziert. Neben dem bereits diskutierten Penningprozeß kann ein anderer Mechanismus stattfinden, der in zwei Stufen abläuft. Die erste Stufe ist die Resonanzionisation (RI), die zweite die Augerneutralisation (AN). Diese beiden Prozesse sollen an Hand von schematischen Darstellungen erläutert werden.
Die Abbildung 3 zeigt den Mechanismus der Resonanzionisation. Dabei tunnelt das angeregte 2s-Elektron des Metastabilen in einen unbesetzten Zustand (des Festkörpers) oberhalb E_F. Stattfinden kann dieser Prozeß nur, wenn dem 2s-Zustand des He^*, welches über das Vakuum-Niveau an den Festkörper koppelt, ein energetisch entarteter, unbesetzter Zustand im Festkörper zur Verfügung steht. Bei einer Metalloberfläche ist diese Voraussetzung erfüllt, wenn die Austrittsarbeit der Elektronen größer ist als die Ionisierungsenergie I^* des Metastabilen (d.h. die Differenz zwischen 2s- und Vakuum-Niveau).
Die Übergangsrate P_{RI} für die Resonanzionisation ist gegeben durch das Quadrat des Überlapps der 2s-Wellenfunktion $|b^*\rangle$ (im Falle von He^*) und dem energetisch entarteten Zustand $|k\rangle$

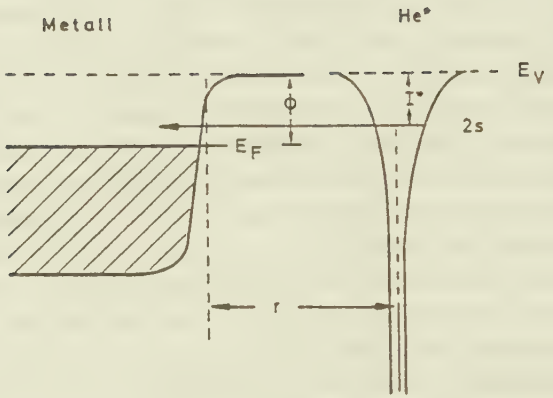


Abb.3: Resonanzionisationsprozeß in der schematischen Darstellung

an der Oberfläche (50):

6) $$F_{RI} \sim |\langle b^* | k \rangle|^2$$

Für den später diskutierten Penningprozeß ergibt sich die Übergangsrate dagegen aus dem Quadrat des Überlapps vom 1s-Loch-Zustand $|h\rangle$ (des He*) und einem besetzten Metall-Zustand $|m\rangle$ (50):

7) $$F_P \sim |\langle h | m \rangle|^2$$

Die Übergangsraten werden also im wesentlichen bestimmt durch den Überlapp von 1s- bzw. 2s*-Orbital des He* mit besetzten bzw. unbesetzten Metallzuständen. Da der Radius des He 2s-Orbitals ungefähr um den Faktor 10 größer ist als beim 1s-Orbital, läßt sich abschätzen, daß die Resonanzionisation etwa um zwei Größenordnungen schneller abläuft als der Penningprozeß

(50). Obwohl der Penningprozeß immer stattfinden darf (es existiert kein Übergangsverbot), ist er bei gleichzeitig erlaubter Resonanzionisation doch vernachlässigbar wegen der vergleichsweise geringen Übergangswahrscheinlichkeit. Erst bei unterdrückter oder verbotener Resonanzionisation dominiert der Penningprozeß.
Die zweite Stufe, die auf den Mechanismus der Resonanzionisation folgt, ist die Augerneutralisation (AN). Sie ist schematisch in der Abbildung 4 dargestellt.

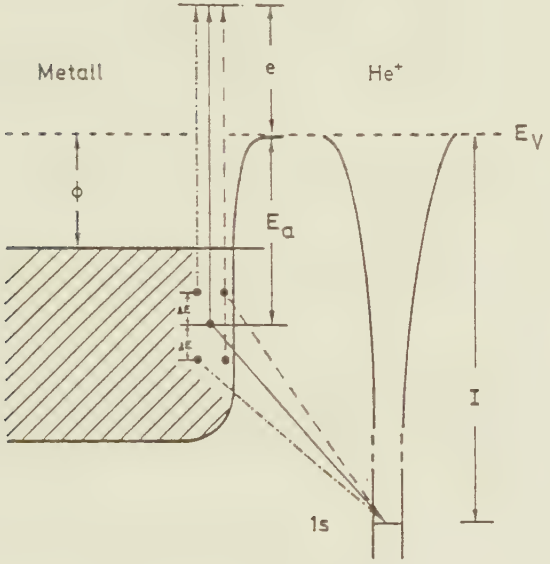


Abb.4: Prozeß der Augerneutralisation in einer Schemadarstellung (nach 24)

Das an das Festkörpersystem gekoppelte He^+ -Ion wird durch ein Elektron aus dem Valenzband des Metalls in einem Augerprozeß neutralisiert, wobei ein weiteres Elektron aus dem Festkörper emittiert wird. Dieser Prozeß entspricht genau dem bei der

Ionen-Neutralisations-Spektroskopie (INS) ablaufenden Mechanismus (7). Die Energieerhaltung fordert:

8) $e + E_a = I - E_a$

Dabei ist e die kinetische Energie des emittierten Elektrons, E_a eine vorgegebene Energie (bzgl. E_V) der beiden am Prozeß beteiligten Elektronen aus dem Festkörper und I die Ionisationsenergie des He.
Wie aus der Abbildung deutlich wird, ist es auch möglich, die beiden Zustände so zu wählen, daß sich ihre Energien gerade um ΔE vom Wert E_a unterscheiden, wobei der Mittelwert von beiden nach wie vor E_a bleibt. Für dieselbe kinetische Energie e des emittierten Elektrons lassen sich somit beliebig viele Kombinationen von zwei Elektronen verschiedener Energien aus dem Festkörper finden, welche die Bedingung 8) erfüllen. Aufgrund dieses Zweielektronen-Prozesses spiegelt das Elektronenspektrum die Selbstfaltung der Zustandsdichte der Valenzelektronen wieder, was zu sehr weichen und breiten Strukturen im Spektrum führt. Um überhaupt Aussagen über die Zustandsdichte machen zu können, ist eine Entfaltung der Spektren nötig, die mit einem großen mathematischen Aufwand verbunden ist (50). Aus der Energiebilanz 8) kann die maximale kin. Energie der emittierten Elektronen berechnet werden, wenn E_a gegen den Wert der Austrittsarbeit strebt. Die maximale kin. Energie ist dann :

9) $E_{max} = I - 2\,\phi$

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, kommen metastabile He*-Atome in zwei verschiedenen Konfigurationen vor, nämlich als Singulett- und als Triplett-Spezies. Beide unterscheiden sich in ihrer Anregungsenergie um 0.8 eV. Da das Elektronenspektrum aber allein durch die Neutralisation des He^+ -Ions verursacht wird (2. Stufe des Prozesses), und das He-Ion keine Erinnerung mehr an die ursprüngliche Konfiguration hat, sind die Spektren für beide Spezies identisch.

Der Penningprozeß (Augerabregung) an Oberflächen entspricht dem Mechanismus, der bereits für die Gasphase diskutiert wurde. An Hand der Abbildung 5 soll der Prozeß noch einmal für Oberflächen erläutert werden.

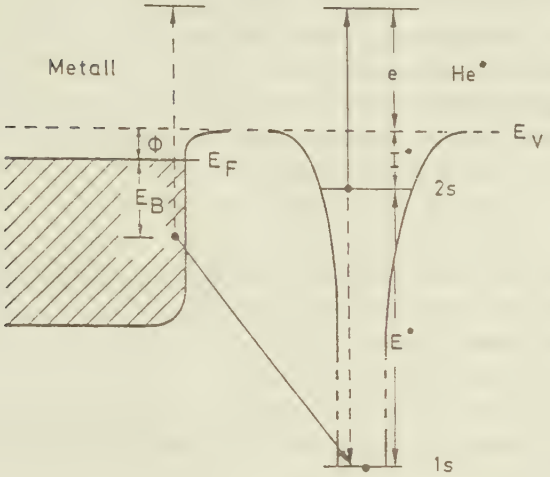


Abb.5: Penningprozeß in einer schematischen Darstellung (nach 24)

Über einen Augerprozeß wird der unbesetzte 1s-Zustand des He* aufgefüllt, wobei das angeregte 2s-Elektron emittiert wird (Austauschprozeß). Gestrichelt markiert sind die Übergänge für den direkten Prozeß, der bereits für die Gasphase angesprochen wurde und auf den hier nicht mehr näher eingegangen werden soll. Da die Übergangsrate und damit auch die Wahrscheinlichkeit für die Resonanzionisation (RI) um Größenordnungen höher ist, als für den Penningprozeß, kann letzterer nur Bedeutung haben, wenn RI unterdrückt ist. In der Abbildung 5 wurde die Austrittsarbeit so niedrig gewählt, daß keine Entartung des angeregten 2s-Zustandes mit unbesetzten Me-

tallzuständen möglich ist, was zum Ausschluß der Resonanzionisation führt. Der unter diesen Bedingungen ablaufende Penningmechanismus ist ein Quasi-Ein-Elektronen-Prozeß, dessen Elektronenverteilung in erster Näherung die Zustandsdichte vom besetzten Teil des Valenzbandes (bzw. von Adsorbatniveaus) widerspiegelt.
Aufgrund der lokalen Wechselwirkung des Metastabilen mit einer Substrat- oder Adsorbatwellenfunktion wird der Prozeß nur durch die lokalen Eigenschaften bestimmt (lokale Austrittsarbeit, lokale Adsorptionsgeometrie).
Aus der Energiebilanz des Prozesses folgt für die maximale kinetische Energie der Elektronen (von der Fermikante):

10) $e(E_F) = E^* - \phi$

E^* ist dabei die effektive Anregungsenergie, die entsprechend der Formel 4) und der Abb.2 von der asymptotischen Anregungsenergie abweichen kann.

Im folgenden sind noch einmal die Voraussetzungen für den Ablauf der beiden Mechanismen an Festkörperoberflächen zusammengefaßt:

a) Resonanzionisation mit anschließender Augerneutralisation:
Das angeregte He^*-2s-Niveau muß energetisch entartete, unbesetzte Zustände im Target vorfinden. Im Fall einer Metalloberfläche bedeutet dies konkret, daß die Austrittsarbeit größer sein muß, als die Ionisierungsenergie des Metastabilen. Beispiele für Resonanzionisation an Oberflächen:
Die sauberen Oberflächen der Übergangsmetalle Pd, W und Cu (24,29). Alle bisher untersuchten atomaren Adsorbate (34,50). Die Oberfläche des Halbleiters Si (25).

b) Penningprozeß:
Der Penningmechanismus kann an Oberflächen nur dann nachgewiesen werden, wenn die Resonanzionisation als Konkurrenzprozeß ausgeschlossen (unterdrückt) wird. Verursacht wird dies

z.B. durch eine Verminderung der Austrittsarbeit, durch das Auftreten von Bandlücken oder durch geometrische Abschirmung des Substrats durch Adsorbate.

Beispiele für den Penningprozeß an Oberflächen:

b1) Alkaliadsorption auf Metalloberflächen: Cs und K auf Pd(111) (24,50), Cs auf Cu(110) (28), K auf Cu(110) (30). In allen hier aufgeführten Fällen weisen die Spektren deutliche Strukturen auf. Aufgrund der starken Austrittsarbeitserniedrigung durch die Alkaliadsorption ist der Resonanz-Ionisationsprozeß unterdrückt und es findet eindeutig der Penning-Prozeß statt. Markant in den Penning-Spektren ist die - im Vergleich zu den UP-Spektren - starke Emission aus den äußeren s-Orbitalen der adsorbierten Alkaliatome. Dies wird auf den rein geometrischen Effekt der großen räumlichen Ausdehnung dieser Orbitale zurückgeführt.

b2) Oxide von Metalloberflächen : Pd-Oxid, W-Oxid, Cu-Oxid (24,50). Hier führt die Bandlücke im Oxid (Isolator) dazu, daß die Resonanzionisation unterdrückt ist. Die beobachteten Penning-Spektren zeigen jeweils Strukturen, die auf die Sauerstoff-p-Orbitale zurückgeführt werden.

b3) Ionenkristalle : NaCl(100), LiF(100) und KBr(100) (50); auf Cu aufgedampfte Filme von LiF, LiCl, LiBr, NaF und NaCl (16). Genau wie die Metalloxidoberflächen (b) sind auch die Ionenkristalle elektrische Isolatoren und weisen dementsprechend eine Bandlücke auf. Das Penning-Spektrum zeigt eine Struktur, die auf die p-Zustände der negativ geladenen Halogenionen zurückgeführt wird, sowie Sekundärelektronen.

b4) Molekülkristalle: kondensierte aromatische Verbindungen (14,15). Die Moleküle im Kristall sind hier nur durch die schwache van-der-Waals-Wechselwirkung gebunden. Wieder führt die Bandlücke im elektrisch nicht leitenden Kristall dazu, daß der Resonanzionisationsprozeß unterdrückt wird und der Penning-Mechanismus abläuft.

b5) verschiedene molekulare Adsorbate:

CO, NO, PF_3, NH_3, C_2H_2, C_2H_4, C_6H_6 und H_2O auf verschiedenen Übergangsmetalloberflächen (27,31-33,35,36,50). In diesen Fällen bilden die Moleküle eine ausreichend "dicke" Adsorbat-

schicht, so daß die Unterlage rein geometrisch abgeschirmt und damit der Prozeß der Resonanzionisation weitgehend unterdrückt wird. Die Penning-Spektren der Adsorbate stimmen dabei in Bezug auf die Lage der verschiedenen Strukturen gut überein mit entsprechenden UP-Spektren, wobei in den Penning-Spektren die d-Band-Emission aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit der Methode vollständig unterdrückt ist.

b6) freie Atome und Moleküle (z.B. 17,18,26). Die Wechselwirkung von Metastabilen mit den von diesen Autoren untersuchten freien Molekülen (hier u. a. CO, NO, C_2H_2 und NCCN) führt zur Penningionisation dieser Moleküle und die emittierten Penning-Elektronen ergeben das entsprechende Gasphasen-Penning-Spektrum.

III. EXPERIMENTELLER AUFBAU

Die gesamte Anlage besteht aus zwei einzelnen Apparaturen - nämlich der Meßkammer und der Strahlapparatur -, die vakuumtechnisch aneinandergekoppelt sind. Die Meßkammer, in der sich die Probe befindet und die Untersuchungen vorgenommen werden, ist in Ultra-Hoch-Vakuum-Technik (UHV) ausgelegt, um den hohen Anforderungen an die Probenreinheit zu genügen.
Die Strahlapparatur zur Erzeugung der Metastabilen dagegen ist in gewöhnlicher Hoch-Vakuum-Technik (HV) ausgelegt, wobei das für den Metastabilenstrahl erforderliche Gas mit einem Druck von etwa 10 bar in die Expansionskammer strömt. Mit der schrittweisen Reduktion dieses hohen Druckes um mindestens 12 Größenordnungen auf die notwendigen UHV-Bedingungen in der Meßkammer ist ein relativ großer konstruktiver Aufwand verbunden. Darauf wird im einzelnen im zweiten Abschnitt dieses Kapitels bei der Beschreibung der Strahlapparatur eingegangen.

III.1. Meßkammer

Die in der Abb. 6 dargestellte Meßkammer ist ein Edelstahlrezipient in UHV-Technik. Zur Erzeugung des Vakuums dient eine Turbomolekularpumpe (eff. Saugvermögen 500 l/s) mit vorgeschalteter Rotationspumpe und einer wahlweise zwischenschaltbaren Öldiffusionspumpe. Letztere dient dem Zweck, die von der Turbomolekularpumpe nur schlecht komprimierbaren Gase H_2 und He besser zu pumpen. Die Apparatur verfügt über eine Hebevorrichtung, welche den oberen Teil der Kammer so weit anheben kann, daß auch größere Montagearbeiten im Innenraum ausgeführt werden können. Kammerober- und -unterteil werden verbunden durch einen golddrahtgedichteten Flansch der Nennweite 450 mm (= Kammerdurchmesser). Zur Abschirmung des Erdmagnetfeldes wurde der Innenraum der Kammer mit CO-NETIC-Blech (0.5 mm) ausgekleidet, so daß auch Elektronen geringer kinetischer Energie weitgehend ungestört nachweisbar sind.

Das Erdmagnetfeld konnte auf diese Weise etwa um den Faktor 20 reduziert werden. Die verschiedenen Einrichtungen für die Probenpräparation und -charakterisierung sowie für die Untersuchungen sind in der Kammer auf zwei Ebenen verteilt.
Die obere Ebene enthält eine Ar-Ionenkanone zur Probenreinigung, ein Quadrupol-Massenspektrometer für die thermische Desorptionsspektroskopie und Restgasanalyse sowie eine LEED-Optik mit gegenüberliegendem Fenster. Die untere Ebene stellt die Meßebene für die Penning- und UV-Photoelektronen-Spektroskopie dar.

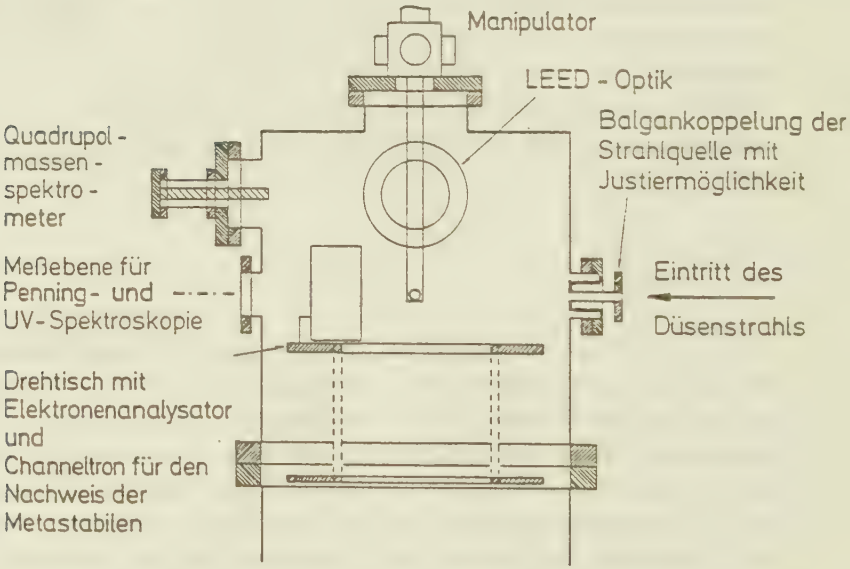


Abb. 6 : Aufbau der UHV-Meßkammer

Hier befindet sich als Übergangskomponente zur Strahlapparatur die flexible Balgankopplung (Eintritt des Düsenstrahls), welche ein exaktes Ausrichten des Metastabilenstrahls auf das

Zentrum der Meßebene (Ort der Probe) ermöglicht. Außerdem ist eine He-Gasentladungslampe für die Photoelektronenspektroskopie montiert. Zum Nachweis der Elektronen dient ein hemisphärischer Analysator, der auf einem Drehteller befestigt ist und um volle 360 Grad gedreht werden kann, wodurch winkelaufgelöste Elektronenspektroskopie ermöglicht wird. Der Elektronenanalysator wurde in der Abteilung Oberflächen-Physik des Fritz-Haber-Instituts für HREELS entwickelt (37) und wurde hier nur geringfügig modifiziert. Die Abb.7 zeigt eine Schnittzeichnung des Elektronenanalysators. Die beiden Hemisphären bilden einen Kugelkondensator, dessen elektrisches Feld die eintretenden Elektronen ablenkt. Dabei werden nur diejenigen Elektronen vom Eintritts- auf den Austrittsspalt abgebildet, welche gerade die Transmissionsenergie E_{tr} besitzen. Elektronen mit dieser Energie durchlaufen das elektrische Feld der Hemisphären auf einer Äquipotentialfläche.

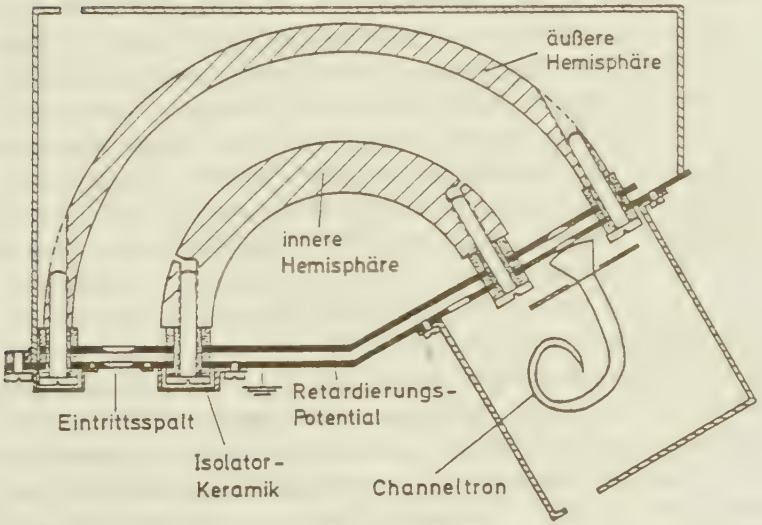


Abb. 7 : hemisphärischer Elektronenanalysator

Von der Versorgungselektronik werden die beiden Hemisphären jeweils durch einen Hochspannungs-Operationsverstärker angesteuert, wobei die Potentialdifferenz zwischen beiden - und damit auch die Transmissionsenergie - mittels eines Potentiometers variierbar ist. Die Transmissionsenergie bestimmt das Auflösungsvermögen des Analysators. Näherungsweise gilt:

11) $\Delta E/E_{tr} = w/2R^*$

Dabei ist ΔE das Auflösungsvermögen, E_{tr} die Transmissionsenergie, w die Breite des Eintritts- bzw. Austrittsspaltes und R^* der mittlere Bahnradius zwischen der inneren und der äußeren Hemisphäre.
Die Steuerung der Messungen sowie die Datenaufnahme erfolgt über einen LSI 11-Prozeßrechner. Der Rechner erzeugt mittels eines Digital-Analog-Wandlers (DAC) eine Spannungsrampe, wobei die Anzahl der Kanäle bis 1024 frei wählbar ist. Diese Rampe steuert die im Fritz-Haber-Institut entworfene Analysatorversorgung, indem das kleine Eingangssignal durch einen Hochspannungs-Operationsverstärker auf die für den Analysatorbetrieb erforderliche Größe verstärkt wird. Mit dieser verstärkten Rampenspannung werden die gegenüber Masse frei schwebenden Potentiale der Hemisphären sowie des inneren Eintrittsspaltbleches durch den Scan-Bereich gefahren. Im Bereich zwischen dem äußeren auf Massepotential liegenden Eintrittsspalt und dem inneren Eintrittsspalt ("Retardierungspotential") werden die Elektronen - abhängig vom momentanen Wert der Rampenspannung - beschleunigt oder abgebremst, so daß in der Regel immer ein Teil der Elektronen gerade die Transmissionsenergie besitzt und vom Eintrittsspalt auf den Austrittsspalt abgebildet wird. Bei konstanter Transmissionsenergie bleibt damit auch das Auflösungsvermögen im gesamten Spektrum konstant. Durch eine einstellbare Offset-Spannung läßt sich der Bereich der zu analysierenden Energie für die Elektronen wählen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Gesamtbreite der Elektronenverteilung einzustellen. Bei den durchgeführten Messungen wurde fast ausschließlich mit

einer Breite von 25.0 eV gearbeitet, womit sich bei den verwendeten 251 Kanälen eine Kanalbreite von 100 meV ergab. In der Regel wurde eine Auflösung von etwa 300 meV eingestellt. Am Austrittsspalt der Hemisphären befindet sich ein Channeltron, welches die ankommenden Elektronen zu Pulsen verstärkt. Diese Pulse werden über Hochspannungsauskopplung und Vorverstärker dem Rechner zugeführt, der sie als Zählimpulse in denjenigen Kanal addiert, welcher dem momentanen Rampenspannungswert (=kin. Energie) entspricht. Je nach der vorgewählten Meßzeit pro Kanal ist eine unterschiedliche Anzahl von Durchläufen erforderlich, um ein gefordertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Ein spezielles Meßprogramm ist installiert, welches bei Bedarf bestimmte wichtige Bereiche des Spektrums mit einer längeren Meßzeit aufnimmt, so daß hier ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis einer vertretbaren Gesamtmeßzeit gegenübersteht. Die mit dem ursprünglich für HREELS entwickelten Meßprogramm aufgenommenen Spektren lassen sich auf einer Magnet-Speicherplatte registrieren. Die Abb.8 zeigt die gesamte Meßanordnung und Regelung in einem Blockschaltbild.

Zusätzlich zum Elektronenanalysator befindet sich auf dem Drehteller ein goldbeschichtetes Target, um die Metastabilenintensität zu bestimmen (24). Die auf das Target treffenden Metastabilen lösen hier Sekundärelektronen aus. Ein zwischen Target und Erdpotential geschaltetes empfindliches Meßgerät weist die zum Ladungsausgleich nachfließenden Elektronen als Strom nach. Da dieser Strom proportional zur Anzahl der auftreffenden Metastabilen ist (38) und die Sekundärelektronenausbeute von Metastabilen (He^*) bei der Wechselwirkung mit Gold bekannt ist (39), kann die Intensität ziemlich genau bestimmt werden. Unter dem Target ist ein Channeltron angeordnet, welches auch bei geringster Intensität (z.B. Flugzeitmessungen oder Messung von elastisch gestreuten Metastabilen) in der Lage ist, die einzelnen Elektronen als Pulse zu zählen.

Die Probe wird gehalten durch zwei punktgeschweißte Ta-Drähte (0.4 mm), die gleichzeitig als Heizelemente dienen. Die Küh-

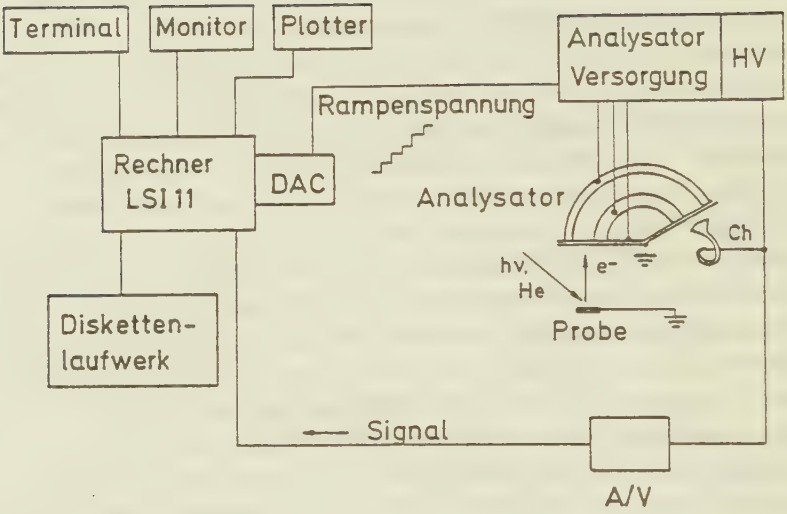


Abb.8 : Blockschaltbild der Meßanordnung und Regelung, HV: Hochspannungs-Versorgung, A/V: Auskoppeleinheit/ Vorverstärker, DAC: Digital-Analog-Wandler, Ch:Channeltron

lung der Probe erfolgt durch thermischen Kontakt über die Heiz- bzw. Halterungsdrähte zu den weiteren Befestigungs- und Montagekomponenten, die ihrerseits am unteren Ende eines direkt mit flüssigem Stickstoff kühlbaren Rohres angebracht sind. Dieses Rohr ist im Manipulator fixiert, der auf diese Weise Translationsbewegungen in x-, y- und z-Richtung sowie Drehungen um beliebige Winkel auf die Probe überträgt.
Die Temperaturmessung erfolgt über ein an die Probe punktgeschweißtes Nickel-(Chrom-Nickel)-Thermoelement. Ein Eis/Wasser-Gemisch dient als 0 Grad-Referenz. Zur Totaldruckmessung ist die Kammer mit einem Pirani- und einem Ionisationsmanometer ausgerüstet. Die verschiedenen Gase ließen sich über Do-

sierventile in genauen Mengen zuführen. Dizyan wurde erzeugt durch thermischen Zerfall von AgCN (40). Durch Kontrolle mittels Massenspektren wurde dabei ein hoher Reinheitsgrad festgestellt. Die Probenpräparation vor dem Einbau in das Vakuumsystem entsprach dem in der Oberflächenphysik üblichen Standard (Verwendung von Schleifpapier mit zunehmend feinerer Körnung und anschließender Behandlung mit Diamantschleifpaste). Zur Reinigung im Vakuum wurde die Probe mit Ar-Ionen beschossen, getempert und mit O_2 belegt, um Kohlenstoff zu oxidieren und als CO zu desorbieren.

III.2. Strahlapparatur

Die Konstruktion der Strahlapparatur basiert auf dem Konzept einer von H.Haberland in Freiburg benutzten Anlage, die in der Literatur ausführlich beschrieben ist (41,42). Da die Penning-Spektroskopie eine nicht sehr verbreitete Methode ist, soll die Strahlerzeugung hier etwas ausführlicher dargestellt werden.
Bei der Planung und Konstruktion unserer Apparatur wurde insbesondere auf die Erfahrungen mit einer analog zur Anlage von H. Haberland gebauten Strahlapparatur der Arbeitsgruppe von Prof. G. Ertl in München zurückgegriffen (43). Vordringliches Ziel war dabei, eine Erhöhung des Metastabilenstromes durch konstruktive Änderungen zu erreichen. Verwirklicht wurde dies durch eine Reduzierung des Strahlweges (Abstand Skimmer-Probe) auf etwa die Hälfte des Wertes der Münchener Apparatur (Arbeitsgruppe v. Prof. Ertl), wodurch ein Gewinn vom Faktor 4 erzielt werden sollte wegen der quadratischen Abhängigkeit der Intensität vom Abstand. Die Reduzierung des Strahlweges ist einerseits auf die kompakte Bauweise und Anordnung der einzelnen Komponenten zurückzuführen, andererseits auf den Verzicht auf eine Pufferstufe zwischen Strahl- und Meßapparatur. Üblicherweise wird eine Pufferstufe zur vakuumtechnischen Abkopplung eingesetzt, wenn eine Apparatur in UHV-Tech-

nik an ein System in gewöhnlicher Hoch-Vakuum-Technik angeschlossen wird. Da aber einerseits ein ausgezeichneter Basisdruck in der Strahlapparatur erzielt wurde (3×10^{-8} mbar) und andererseits die vakuumtechnische Abkopplung durch den geringen Leitwert eines in der Balgankopplung zwischen den beiden Apparaturen befindlichen dünnen Edelstahlröhrchens sich als ausreichend erwies, erübrigte sich der Einsatz einer Pufferstufe. Außerdem konnte eine Erhöhung der Teilchendichte im Strahl erreicht werden durch eine größere Saugleistung an der Düse (und damit eine höhere Druckdifferenz). Realisiert wurde das durch die Verwendung größerer Diffusionspumpen (5000 l/s eff. Saugvermögen gegenüber 1500 l/s bei der Münchener Apparatur). Bedingt durch diese Änderungen konnte ein Intensitätsanstieg von etwa einer Größenordnung erzielt werden.

Die aus Edelstahl gefertigte Strahlapparatur (Abb. 9) ist in Hoch-Vakuum-Technik ausgelegt (vitongedichtete Flansche, zum Teil Klein-Flansch-Bauteile), so daß ein Ausheizen nicht möglich ist. Sie besteht aus zwei differentiell bepumpten Kammern, der Expansionskammer und der Anregungskammer. In der Expansionskammer wird ausschließlich der Molekular- bzw. der Atomstrahl (Überschalldüsenstrahl) erzeugt. Die Anregungskammer dagegen enthält die verschiedenen Komponenten zur Erzeugung der Metastabilen aus dem Strahl der neutralen Atome. Die in der Expansionskammer befindliche Hochdruckstufe enthält an ihrem vorderen Ende die (austauschbare) Düsenkappe (Düsendurchmesser: 30, 40, 60 und 80 µm). Da durch ein zentrisch montiertes Heizelement die Möglichkeit des Heizens (und damit die Erhöhung der thermischen Energie des Gases) besteht, enthält diese Stufe außerdem einen Wasserkühlkreislauf.

Ein weiterer konstruktiver Aufwand ist erforderlich, um den Abstand Düse-Skimmer in-situ variieren zu können, da er nur experimentell ermittelt werden kann. Dazu ist die Konstruktion mit einer Lineardurchführung ausgerüstet, welche es gestattet, die in einer paßgenauen Halterung zentrisch in der Strahlachse fixierte Hochdruckstufe auf den optimalen Abstand zum Skimmer einzujustieren.

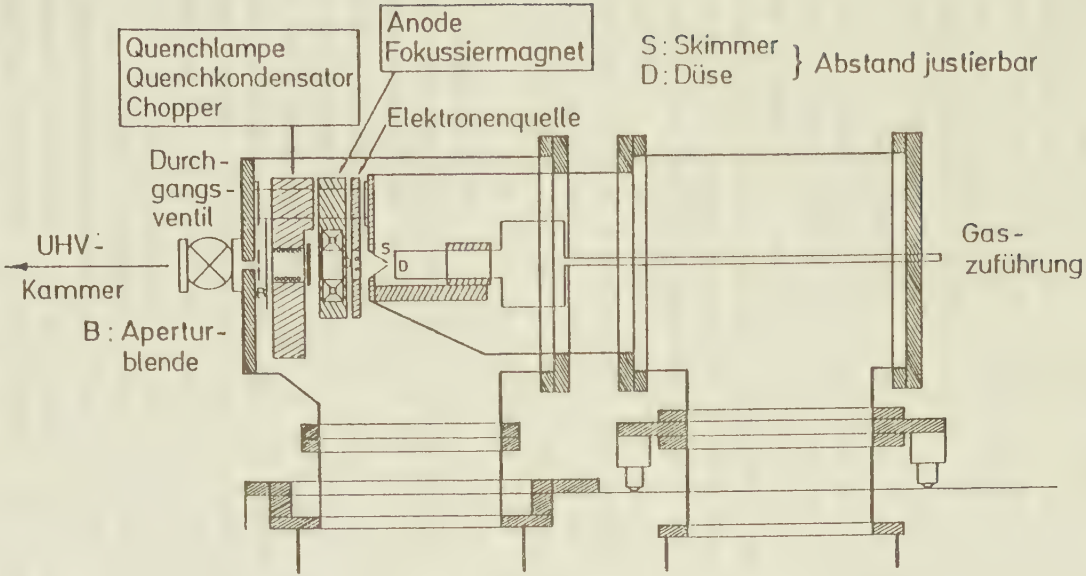


Abb.9 : Aufbau der Strahlapparatur

Das unter hohem Druck (5 bis 50 bar) aus der Düse austretende Gas expandiert adiabatisch in das Vakuum, womit eine Umwandlung der thermischen molekularen Bewegung in gerichtete Translationsbewegung verbunden ist. Die adiabatische Expansion des Gases bewirkt damit eine Erhöhung der kinetischen Energie der Teilchen und gleichzeitig das Einfrieren der Teilchenbewegung in deren eigenem Schwerpunktsystem . Ein sich mitbewegender Beobachter würde eine Temperatur von weniger als 1 K messen. Die viskose Strömung geht mit zunehmendem Abstand von der Düse in freie molekulare Bewegung über, wobei die Teilchendichte des Strahles im wesentlichen vom Druckgradienten vor der Düse abhängt. Die Erzeugung eines hohen Druckgradienten setzt in jedem Fall eine große Saugleistung im Bereich der Düse voraus, was durch den Einsatz entsprechend großer Diffusionspumpen gut erfüllt wird (die beiden Kammern werden durch Diffusionspumpen Varian VHS-10 mit einem effektiven Saugvermögen von 5000 l/s bepumpt; das Vorvakuum wird erzeugt durch eine Kombination aus einer Rootspumpe - eff. Saugvermögen 240 m^3/h - und einer zweistufigen Drehschieberpumpe - eff. Saugvermögen 40 m^3/h).

Vor der Düse befindet sich in der vorderen Kammerwand der kegelförmige - in seiner Konstruktion von Campargue (44) übernommene Skimmer. Er hat die Aufgabe, mit seiner scharfkantigen Öffnung (0.5 mm) den zentralen Anteil des Strahls herauszuschneiden und den Druck in der Anregungskammer vom Druck der Expansionskammer, wo sehr viel Gas anfällt, zu entkoppeln. Der Abstand der Düse vom Skimmer wird so eingestellt, daß eine maximale Metastabilenintensität meßbar ist. Durch das beschriebene System Düse-Skimmer (Abb. 10) entsteht auf diese Weise ein Überschalldüsenstrahl hoher Intensität und geringer Geschwindigkeitsverbreiterung.

In der Anregungskammer werden die neutralen Atome durch Elektronenstoß angeregt. Dazu werden Elektronen aus einem den Strahl omegaförmig umschließenden Heizdraht (Kathode) in Strahlrichtung auf eine kalottenförmige Netzanode beschleunigt (kinetische Energie der Elektronen 50 bis 300 eV). Die Abbildung 11 zeigt die Elektronenquelle in zwei verschiede-

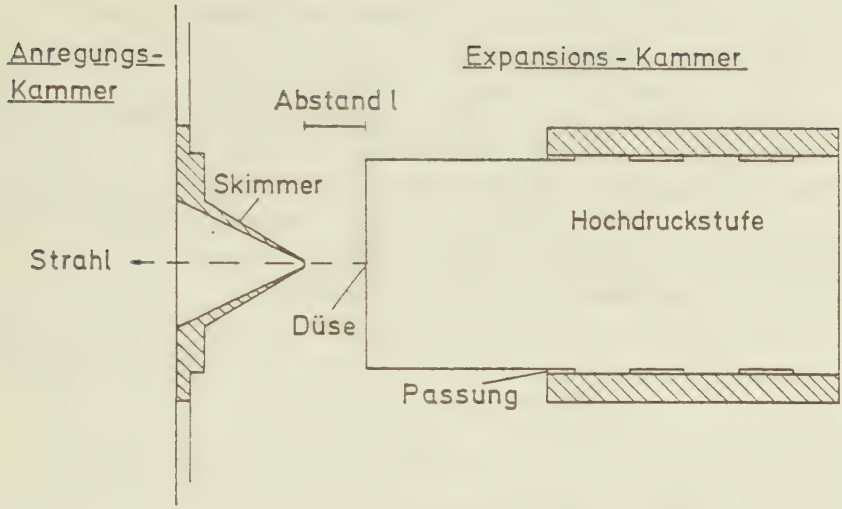


Abb.10 : Düse-Skimmer-System

nen Ansichten. Eine sich anschließende Magnetspule fokussiert die Elektronen in den Strahl und erhöht damit die Ausbeute an Metastabilen etwa um den Faktor 3. Da bei dem Elektronenstoß neben den (erwünschten) Metastabilen außerdem (unerwünscht) Ionen und hochangeregte Atome (Rydberg-Zustände) mit einer hohen Lebensdauer erzeugt werden, durchläuft der Strahl das elektrische Querfeld (4KV/cm) eines Quenchkondensators, wobei einerseits die Ionen aus dem Strahl gelenkt werden, andererseits eine Feldionisierung der hochangeregten Atome stattfindet (mit sich anschließender Auslenkung aus dem Strahl).
Wegen der bevorzugten Verwendung von He als Metastabiles und der bei He* auftretenden 2 Spezies (Singulett- und Triplett-Konfiguration), welche sich in ihrer Anregungsenergie um 0.8 eV unterscheiden, ist eine Quenchlampe vorgesehen. Durch eine He-Gasentladung werden Photonen der Wellenlänge 2.06 µm emittiert, welche die Singulettkomponente über die Anregung vom 2s- in das 2p-Niveau optisch in den Grundzustand übergehen

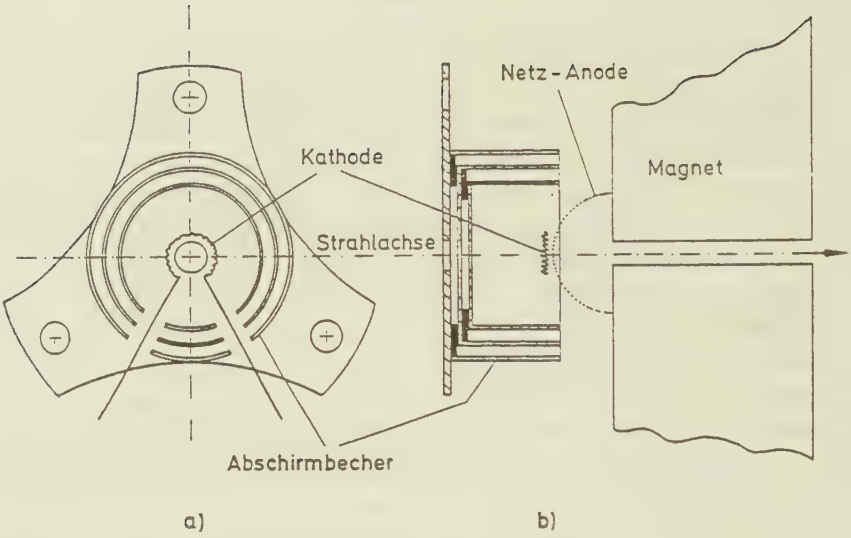


Abb.11 : Darstellung der Elektronenquelle
a) von vorne (Blick in den Strahl),
b) Seitenansicht

läßt. Auf diese Weise kann die Singulettkomponente aus dem Strahl eliminiert werden. Nähere Beschreibungen über die Funktionsweise der Quenchlampe finden sich in der Literatur (45,46). Zum Zeitpunkt der in dieser Arbeit beschriebenen Messungen war die Quenchlampe noch nicht betriebsbereit.
Der Abschluß der Anregungskammer wird durch eine Chopperscheibe gebildet, die für Flugzeitmessungen eingesetzt wird. Die durch einen Elektromotor (3-Phasen-Synchronmotor) mit einer Frequenz zwischen etwa 20 und 100 Hz angetriebene Chopperscheibe enthält zwei unterschiedlich breite Spalte, von denen der breite für einen kontinuierlichen Strahlbetrieb zur Messung von Elektronenverteilungen vorgesehen ist, der schmale dagegen periodischen Unterbrechung des Strahls dient. Der periodisch unterbrochene Strahl wird mit dem beschriebenen (auf dem Drehteller in der Meßapparatur befindlichen) Channeltron registriert. Die Pulse werden einem Mittelwertrechner zugeführt, der diese periodisch in Kanälen aufaddiert, die

einer festen Zeitskala zugeordnet sind. Eine ebenfalls durch die Chopperscheibe periodisch unterbrochene Lichtschranke setzt bei jeder Umdrehung der Scheibe erneut den Zeitnullpunkt fest, so daß dadurch die Counts von beliebig vielen Durchläufen aufaddiert werden können, was zu einem entsprechend besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt. Die Zeitauflösung beträgt minimal 20 µs/Kanal. In der Abb. 12 ist ein typisches Flugzeitspektrum dargestellt. Links ist die durch den breiten Spalt hervorgerufene Verteilung zu erkennen, die nicht zur Auswertung herangezogen werden kann.
Rechts ist ein intensiver schmaler Peak zu sehen, der auf Metastabile zurückzuführen ist, welche den schmalen Spalt

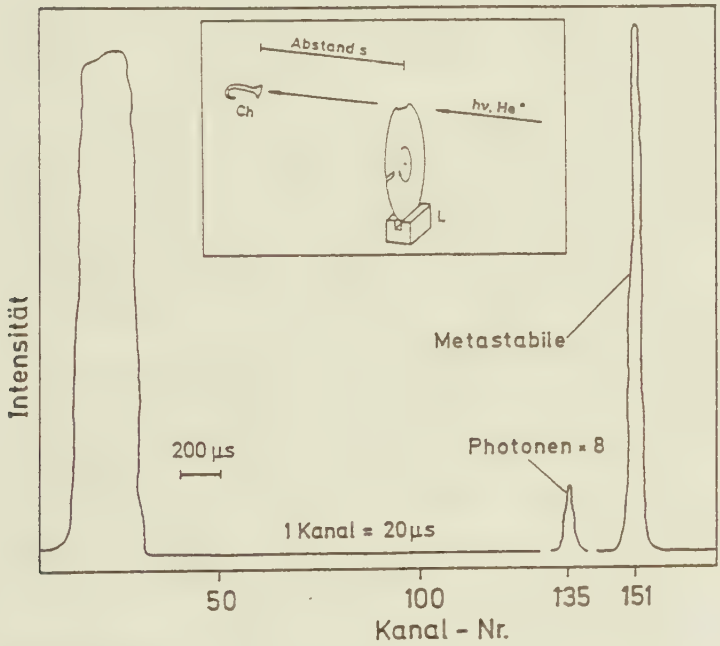


Abb.12 : Flugzeitspektrum für He*. Kleine Abb. (innen): Meßanordnung mit Choppersoheibe, Lichtschranke L und Channeltron Ch

passiert haben. Daneben wird ein kleiner Peak (hier in 8-facher Vergrößerung gezeigt) festgestellt, der seine Ursache in den ebenfalls erzeugten Photonen sowie schnellen neutralen He-Atomen hat. Ein kleiner Anteil an Photonen ist erklärbar durch beim Elektronenstoß angeregte Atome, die spontan wieder in den Grundzustand übergehen unter Emission eines Photons. Die schnellen Neutralen entstehen aus im Feld der Elektronenquelle beschleunigten Ionen, welche durch Stoßumladung wieder neutralisiert werden (und ihre kin. Energie dabei behalten). Der kleinere, im wesentlichen auf Photonen zurückzuführende Peak im Flugzeitspektrum ist gleichzeitig als Zeitnullpunkt zu verwenden. Bei bekanntem Abstand s zwischen Chopperscheibe und Eingang des Channeltrons ist damit die Geschwindigkeit der Metastabilen aus der Zeitverzögerung zwischen Photonen und Metastabilen direkt aus dem Spektrum ablesbar (in diesem Fall: t=320 µs +/-20 µs, s=600 mm, v=1875 m/s +/- 7 % , E_{kin} = 73 meV +/- 7 %).

Aus dem Intensitätsverhältnis der Peaks wird der Anteil an Photonen (einschließlich schnelle Neutrale) im Metastabilenstrahl berechnet. Dieser Anteil sollte gering sein, da er ebenfalls Elektronenemission verursacht und die Elektronenspektren dadurch verfälscht. Bei der in der Abbildung 12 gezeigten Messung liegt der Anteil an Photonen bei weniger als 2 % und ist damit vernachlässigbar.

Aus der Breite des Metastabilenpeaks kann die Monochromasie des Strahles berechnet werden. Die mit einer bestimmten Geschwindigkeitsverteilung den geöffneten Spalt passierenden Teilchen laufen auf ihrem Weg zum Channeltron auseinander und verursachen so eine Verbreiterung des Peaks (Geschwindigkeitsverbreiterung). Wegen der begrenzten Zeitauflösung von 20 µs/Kanal ließ sich in dem gezeigten Spektrum (Abb. 12) nur eine obere Grenze angeben ($\Delta v/v$ = 10 %).

Aus Gründen der Platzersparnis (Reduzierung des Strahlweges) wurde der Chopper seitlich neben der Quenchlampe in einer gemeinsamen kühlbaren Halterung angeordnet. An der vorderen Kammerwand befindet sich eine justierbare Aperturblende, die den Strahldurchmesser am Ort der Probe auf etwa 2 mm be-

grenzt.
Der Übergang zur UHV-Kammer geschieht über ein Durchgangsventil, an welches sich eine Balgankopplung anschließt, die eine genaue geometrische Justierung der Strahlapparatur relativ zur Meßkammer zuläßt (siehe "1.Meßkammer").
Die Justierung wurde mittels eines Justier-Lasers vorgenommen, der in einer speziell gefertigten Halterung in die für die Hochdruckstufe vorgesehene Passung geschoben wurde und dadurch die Strahlachse markierte. Die Apparaturen wurden so zueinander ausgerichtet, daß der Strahl in der Meßebene (Eintrittsspalt des Analysators) verläuft und die senkrechte Drehachse des Drehtellers schneidet.
Die eigentliche Testphase begann nach der geometrischen Justierung der beiden Apparaturen und nach Montage der verschiedenen Komponenten zur Metastabilenerzeugung (Elektronenquelle, Magnet, Quenchkondensator und Quenchlampe). Dazu wurden die strahldefinierenden Parameter optimiert, und zwar einerseits die Parameter des (neutralen) Atomstrahls, andererseits die für die Anregung verantwortlichen Parameter.
Zunächst wurde der maximal zulässige He-Druck für die Hochdruckstufe bestimmt, der für die Diffusionspumpe der Expansionskammer noch störungsfrei zu bewältigen war. Die vorgegebene Saugleistung (Durchsatz) der Pumpe (in Torr x l/s) setzt dabei die obere Grenze für die anfallende Gasmenge. Bei größeren Mengen reißt der Öldüsenstrahl der Diffusionspumpe und das Saugvermögen der Pumpe bricht zusammen. Abhängig von der Wahl der Düse ergaben sich dabei folgende Maximaldrücke :

Düsendurchmesser :	30 µm	-	50 bar
	40 µm	-	30 bar
	60 µm	-	12 bar
	80 µm	-	6 bar

Der Maximaldruck ist danach etwa proportional zum Kehrwert der Querschnittsfläche der Düse.

Die strahldefinierenden Parameter sind :

Druck in der Hochdruckstufe	:	p_H
Düsendurchmesser	:	d
Druck in der Expansionskammer (wobei p_{Ex} abhängig ist von p_H und d)	:	p_{Ex}
Abstand zwischen Düse und Skimmer	:	l
Elektronenstrom (zur Anregung)	:	I(e)
Beschleunigungsspannung der Elektronen	:	U_B
Abstand zwischen Kathode und Anode	:	b
Magnetfeld (dabei ist der Elektronenstrom bei fester Beschleunigungsspannung vom el. Feld, und damit vom Abstand zwischen Kathode und Anode abhängig)	:	B

Die Optimierung der Parameter erfolgte dabei so, daß jeweils ein Parameter solange variiert wurde, bis der Metastabilenstrom ein Maximum erreichte. Die Messung dieses Stromes erfolgte über das bereits im ersten Abschnitt dieses Kapitels beschriebene Goldtarget. Begonnen wurde mit der Abstandsjustierung von Düse und Skimmer (bei maximal vertretbarem He-Druck). Der optimale Wert betrug - unabhängig vom Düsendurchmesser - etwa 11 mm.
Der nächste Schritt bestand in der Optimierung des Anregungssystems, welches sich aus der Elektronenkanone und dem Elektromagneten zusammensetzt. Durch die Einstellung eines sehr kleinen Abstandes zwischen der Kathode (ein den Strahl umschließendes gewendeltes Filament) und der Netzanode, die am Eintritt des Magneten montiert auf Erdpotential liegt, konnte eine hohe elektrische Feldstärke erreicht werden, so daß bereits mit geringer Heizleistung des Filaments bei einer Beschleunigungsspannung von 300 V ein Emissionsstrom von 50 mA erzielbar war. Für den Metastabilenstrom ließ sich eine sehr gute Proportionalität zum Emissionsstrom feststellen, und zwar sowohl bei großen Strömen, wobei der He^*-Strom über das Goldtarget bestimmt wurde, als auch bei kleinen Strömen (im

Bereich von 5 bis 100 µA), wo die Messung direkt über das Channeltron vorgenommen wurde (siehe dazu auch Abschnitt 1.- Meßkammer). Das Magnetfeld wurde ebenfalls optimiert, wobei sich zeigte, daß für unterschiedliche Beschleunigungsspannungen (kin. Energie der stoßenden Elektronen) verschiedene Felder erforderlich waren.
Im folgenden sind typische Parameter des Strahlsystems (bei Verwendung von He) zusammengestellt :

Basisdruck in der Expansions- und Anregungskammer (ohne Strahl)	:	2×10^{-8} mbar
Düsendurchmesser	:	40 µm
Abstand Düse-Skimmer	:	11 mm
Drücke (bei laufendem Strahl) :		
Hochdruckstufe	:	30 bar
Expansionsstufe	:	5×10^{-4} mbar
Anregungsstufe	:	1×10^{-6} mbar
UHV-Kammer	:	2×10^{-8} mbar
kin. Energie der anregenden Elektr.	:	300 eV
Strom der anregenden Elektr.	:	50 mA
gemessener Metastabilenstrom	:	2×10^{9} He*/sec
Anteil an Photonen (einschließl. schneller Grundzustandsatome)	:	kleiner 2 %
kin. Energie der He-Atome	:	70 meV
Flugzeitverbreiterung	:	10 %

III.3. Weitere experimentelle Methoden

III.3.1 UV-Photoelektronenspektroskopie

Wird Materie mit Licht (Photonen der Energie hv) bestrahlt, so kann das bei ausreichender Photonenenergie zur Emission von Elektronen führen (Photo-Effekt). Dieser Effekt wird seit etwa Mitte der Sechziger Jahre für die Spektroskopie genutzt (53). Dabei wird unterschieden zwischen der UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) mit Photonen aus dem UV-Bereich (max. ca. 50 eV) und der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) mit Photonenenergien um 1000 eV (weiche Röntgenstrahlung). Da in den letzten Jahren diese Spektroskopie zunehmend an Elektronenspeicherringen mittels Synchrotronstrahlung durchgeführt wurde, wo ein kontinuierliches intensives Spektrum von linear polarisierten Photonen zur Verfügung steht, weicht die scharfe Abgrenzung zwischen UPS und XPS etwas auf und es wird häufig der (allgemeinere) Begriff der "core-level"- oder der "valence-level"-Photoelektronen-Spektroskopie verwendet. Im folgenden soll aber nur die UV-Photoelektronenspektroskopie betrachtet werden.

Erste systematische Messungen wurden von Turner und Mitarbeitern (53) an freien Molekülen in den Sechsziger Jahren durchgeführt. Die Anwendung der Spektroskopie an Adsorbaten begann 1971 durch Eastman und Cashion (54) mit Untersuchungen von adsorbiertem CO auf polykristallinem Ni. Auf eine detallierte Beschreibung der Photoemission wird hier verzichtet, da sie sich im Laufe der vergangenen Jahre zu einer Standardmethode der Oberflächenphysik entwickelt hat und eine große Anzahl von Übersichtsartikeln zu diesem Thema existiert (55-62).

Bei der Wechselwirkung von Photonen (der Energie hv) mit einer Metalloberfläche lassen sich emittierte Elektronen mit einer kinetischen Energie E_{kin} nachweisen:

12) $$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi$$

E_B ist dabei die auf das Fermi-Niveau bezogene Bindungsenergie des Elektrons, ϕ die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Metall. Das bei der UV-Photoelektronen-Spektroskopie gewonnene Elektronenspektrum ist in erster Näherung eine Abbildung der Zustandsdichte (der besetzten Zustände) im Valenzband.

Die winkelabhängige Photoelektronenspektroskopie macht sich die Abhängigkeit des Spektrums (bzw. der Strukturen) von der Geometrie der Meßanordnung zu Nutzen, was im Falle von adsorbierten Molekülen zur Aufklärung von Adsorbatsymmetrien eingesetzt werden kann. Das Prinzip beruht auf gruppentheoretischen Überlegungen, wobei dem adsorbierten Molekül eine bestimmte Symmetriegruppe zugeordnet wird. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Symmetrie des Moleküls gegenüber der Gasphase durch die Oberfläche im allgemeinen erniedrigt wird, das heißt bei allen Symmetrieoperationen muß die Symmetrie der Oberfläche mit einbezogen werden. Die einzelnen Orbitale der adsorbierten Moleküle gehören zu einer irreduziblen Darstellung der Molekülsymmetriegruppe, wobei jede Darstellung einem definierten Anfangszustand entspricht. Nach Richardson und Bradshaw (61) läßt sich das Übergangsmatrixelement für einen Anfangszustand $|i\rangle$ und einen Endzustand $|f\rangle$ bei der Wechselwirkung mit einer elektromagnetischen Welle komponentenweise darstellen:

13) a) $A_x \langle f| \frac{\partial}{\partial x} |i\rangle$
b) $A_y \langle f| \frac{\partial}{\partial y} |i\rangle$
c) $A_z \langle f| \frac{\partial}{\partial z} |i\rangle$

A_x, A_y und A_z sind die kartesischen Komponenten des Vektorpotentials der elektromagnetischen Welle. Die Oberfläche des Adsorbatsystems wird dabei als x-y-Ebene definiert, die Oberflächennormale entsprechend als z-Achse. Damit das Übergangsmatrixelement zur Aufstellung von Auswahlregeln herangezogen werden kann, müssen "einfache" experimentelle Bedingungen gewählt werden. Das geschieht im allgemeinen dadurch, daß die

Messung der Elektronen in normaler Emission vorgenommen wird, was gruppentheoretisch einem Endzustand |f› entspricht, der zu einer totalsymmetrischen Darstellung gehört (61). Weiterhin wird die Orientierung des Vektorpotentials so gewählt, daß entweder die z-Komponente überwiegt (p-Licht im Falle von polarisiertem Licht) oder nur die x- oder die y-Komponente vorliegt (s-Licht im Falle von polarisiertem Licht). Die Multiplikation der Darstellungen im Übergangsmatrixelement führt dann zu Auswahlregeln, die bestimmte Übergänge verbieten. Aus dem Auftreten oder Verschwinden von Strukturen im Elektronenspektrum mit Änderung der Orientierung des Vektorpotentials (z.B. von s- nach p-Licht) läßt sich die irreduzible Darstellung des Anfangszustandes |i› ableiten und damit die Symmetrie des adsorbierten Moleküls.
Die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie wurde in diesem Sinne von verschiedenen Autoren zur Bestimmung von Adsorbatsymmetrien herangezogen (z.B. 65,66). Eine Berechnung der Winkelverteilung von emittierten Photoelektronen aus freien, aber orientierten CO-Molekülen wurde von Davenport durchgeführt (64).

III.3.2 Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS)

Mit der Thermischen Desorptions-Spektroskopie ist eine sehr einfach zu realisierende Methode zur Bestimmung der Bindungsenergien (Aktivierungsenergie der Desorption) von adsorbierten Atomen oder Molekülen an Festkörperoberflächen gegeben. Das Prinzip beruht darauf, daß die Temperatur der mit dem Adsorbat bedeckten Probe linear erhöht wird und gleichzeitig eine Aufnahme des Partialdruckes der desorbierten Spezies stattfindet. In der Regel ergibt sich dabei ein Druckmaximum (bzw. mehrere Maxima). Auf diese Weise wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Desorption gemessen. Mit dem so gewonnenen Desorptionsspektrum lassen sich aus der Lage der Druckmaxima die Aktivierungsenergien der Desorption der verschiedenen ad-

sorbierten Spezies bestimmen. Unter bestimmten Voraussetzungen erhält man aus dem Spektrum weitere Informationen wie die Ordnung der Desorption und die Desorptionsmenge. Aus der Existenz mehrerer Desorptionsmaxima kann nicht zwangsläufig der Schluß gezogen werden, daß gleichzeitig verschiedene Chemisorptionszustände vorliegen, sondern es sind auch Umordnungsprozesse während der Desorption möglich. Nach Redhead (67) gilt für eine Desorption erster Ordnung:

$$14) \qquad E_d/RT^2 = (k/\beta)\exp(-E_d/RT)$$

mit den folgenden Größen:

E_d : Aktivierungsenergie der Desorption
R : Gaskonstante
T : Temperatur im Desorptionsmaximum
k : präexponentieller Faktor
β : Heizrate (K/s)

Da die Thermische Desorptions-Spektroskopie eine Standardmethode ist, soll hier nicht auf weitere Details eingegangen werden. Grundlagen zur Chemisorption finden sich z.B. bei Hayward und Trapnell (68) und bei Tompkins (69). Die Methode der Thermischen Desorptions-Spektroskopie wird von verschiedenen Autoren diskutiert (z.B. 67,70).

III.3.3 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

LEED ist eine ausgezeichnete Methode zur Analyse der Oberflächenstruktur, d. h. zur quantitativen Bestimmung der räumlichen Anordnung der Atome im Oberflächenbereich. Da auch Adsorbate häufig geordnet sind, läßt sich diese Methode gut zur Bestimmung dieser Ordnung einsetzen. Jedem Elektron mit der kinetischen Energie E_{kin} kann eine Wellenlänge (de Broglie) zugeordnet werden:

15) $\lambda = \sqrt{(150/E)}$

Dabei ist E die kin. Energie in (eV), λ die Wellenlänge in Angström. Elektronen einer Energie von 100 eV haben demnach eine Wellenlänge in der Größenordnung von 1 Angström, was im Bereich der Gitterkonstanten der Festkörper liegt. Gemäß den Bragg'schen Bedingungen werden die Elektronen am Gitter (elastisch) gestreut und erzeugen entsprechend der Wellenlänge und der Gitterkonstanten ein Beugungsbild der Oberflächenstruktur. Neben der günstigen Wellenlänge erweisen sich 100-eV-Elektronen insofern als besonders geeignet, als sie einen hohen Wirkungsquerschnitt für die elastische wie die inelastische Streuung haben und damit eine sehr große Oberflächenempfindlichkeit aufweisen. Das Beugungsbild läßt sich mittels einer LEED-Optik auf einem Fluoreszenzschirm projizieren, so daß dem Betrachter das reziproke Oberflächengitter direkt zugänglich ist. Eine ausgezeichnete Darstellung dieser Methode findet sich bei Ertl und Küppers (55).

III.4. Testmessungen

Erste Messungen wurden zu Testzwecken an der Pd(100)-Oberfläche durchgeführt, und zwar sowohl an der reinen, als auch an der mit den Adsorbaten CO, Xe und O_2 bedeckten Oberfläche.
Die Ergebnisse für die reine sowie die mit CO bedeckte Fläche stimmen dabei gut mit früheren Resultaten für Pd(110) und Pd(111) überein (43, 50). Die Abbildung 13 zeigt das Penning-Spektrum einer mit CO belegten Pd(100)-Oberfläche. An Hand dieses Spektrums sowie dem Penning- und dem UP-Spektrum der Abbildung 14 soll zunächst kurz die Eichung der Energieskala diskutiert werden. Die bei dem Wechselwirkungsprozeß mit den Metastabilen bzw. den Photonen aus der Probe ausgelösten Elektronen werden im Analysator nach ihrer kinetischen Energie "sortiert". Das Spektrum gibt deshalb die Zahl der Elektronen pro Energieintervall über der kinetischen Energie an. Die linke Einsatzkante in den Spektren der Abbildungen 13 und 14 sowie in allen weiteren Spektren dieser Arbeit kenn-

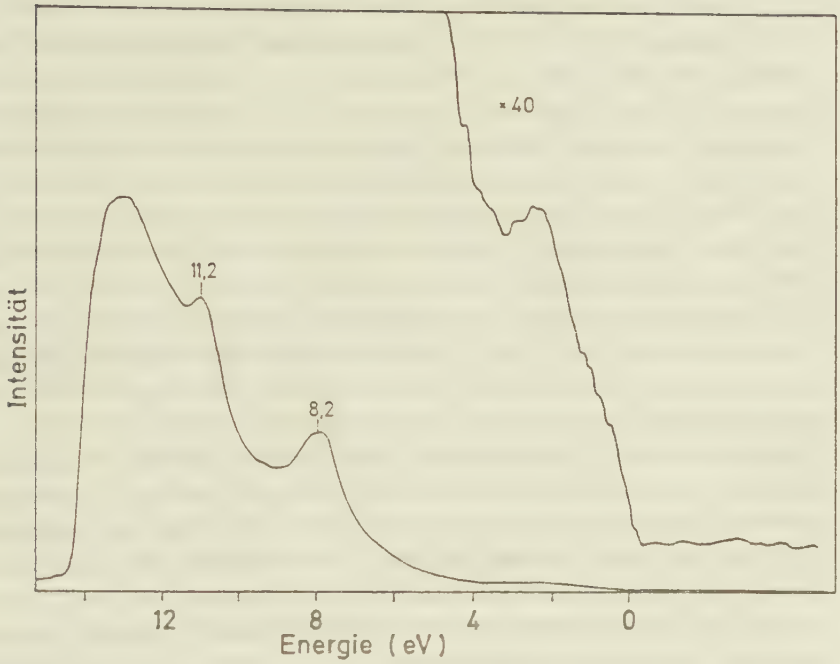


Abb.13 : Penning-Spektrum der mit CO belegten Pd(100)-Oberfläche (50 L bei 250 K)

zeichnet dabei die Elektronen mit der niedrigsten gemessenen kinetischen Energie, nach rechts werden die Elektronen mit wachsender Energie registriert. Da die linke Einsatzkante aber in der Regel nicht genau 0 eV entspricht (Ablenkung der langsamen Elektronen durch das Erdmagnetfeld), wird die Energieskala bei Photoelektronenspektren von Metallen üblicherweise auf die Fermienergie E_F bezogen. Die Elektronen mit der Energie E_F haben die höchste kinetische Energie und bilden dementsprechend die rechte Einsatzflanke im Spektrum. Bei Raumtemperatur beträgt die thermische Verbreiterung von E_F weniger als 0.1 eV, so daß die Einsatzflanke relativ steil ist und sich gut als Bezugspunkt der Energieskala eignet.

Eine geringe Verbreiterung der Flanke wird nur durch die natürliche Linienbreite der anregenden Photonen und das begrenzte Auflösungsvermögen des Analysators verursacht. Sofern die natürliche Linienbreite geringer ist als das Auflösungsvermögen des Analysators, läßt sich aus der Breite der Einsatzflanke das Auflösungsvermögen des Analysators bestimmen. Die Fermienergie wird gerade dorthin gelegt, wo die Intensität der hochenergetischen abfallenden Flanke auf die Hälfte des Maximalwertes zurückgegangen ist. Die Fermienergie bildet den Nullpunkt der Skala der Bindungsenergie in den Photoelektronenspektren. In den UP-Spektren der vorliegenden Arbeit stellen die links von E_F aufgetragenen positiven Werte die Bindungsenergien unterhalb der Fermienergie dar.

Die Eichung der Energieskala bei den Penningspektren erweist sich als komplizierter, da hier wegen der extremen Oberflächenempfindlichkeit der Methode kein Signal aus dem Substrat nachweisbar ist (siehe Abb. 13). Erst in der 40-fachen Vergrößerung ist eine schwache Emission zu erkennen in dem Bereich, wo das Pd-d-Band erwartet wird. Diese Emission ist auf Adsorbat-Orbitale zurückzuführen, welche durch die Ankopplung an das Metallsubstrat verbreitert und bis zum Ferminiveau des Metalls gefüllt sind. Im Fall des adsorbierten CO ist diese Zustandsdichte nach Sesselmann (50) auf das 5σ-Orbital zurückzuführen. Da die Bindung an das Metall über das 5σ-Orbital zustandekommt, ist dieses bis zum Ferminiveau verbreitert, so daß hier (bei E_F) ein Elektronenübertrag (Donation) aus diesem Orbital an das Metall stattfinden kann. Das durch Rückdonation aus dem Metall wenig gefüllte $2\pi^*$-Orbital des CO ist nach Sesselmann (50) nur schwach an der Emission in diesem Bereich beteiligt. In den Penningspektren wird im Bereich unterhalb des Emissionseinsatzes (für hohe kinetische Energien) derjenige Teil der Zustandsdichte beobachtet, welcher für die Bindung des Adsorbats an das Substrat verantwortlich ist (50).

Analog zur Fermienergie in den Photoelektronenspektren wird der Emissionseinsatz in den Penningspektren als Nullpunkt der Bindungsenergie betrachtet. In den in dieser Arbeit darge-

stellten Penningspektren ist der Energienullpunkt von dem Emissionseinsatz etwa 200 meV nach links (zu geringerer kin. Energie) versohoben, um den begrenzten Auflösungsvermögen des Analysators Rechnung zu tragen. Die nach links aufgetragenen positiven Werte entsprechen wieder - analog zu UPS - der Bindungsenergie unterhalb des Energienullpunktes.

Das Penningspektrum der Abb. 13 zeigt zwei Strukturen bei Bindungsenergien von 8.2 und 11.2 eV. Diese Werte stimmen gut überein mit den Resultaten von Sesselmann (50), der für CO auf Pd(111) (nach Adsorption bei 140 K) Werte von 8.1 und 11.2 eV gefunden hatte. Die Struktur bei 8.1 eV ist auf die überlagerte Emission der Orbitale 1π und 5σ zurückzuführen, die Struktur bei 11.2 eV auf die Emission aus dem 4σ-Orbital.

Das ebenfalls untersuchte Xe ließ sich auch bei etwa 100 K nur bei konstantem Druck auf der Pd(100)-Oberfläche adsorbieren. In der Abb. 14 wird ein Penningspektrum mit einem UV-Photoelektronenspektrum für eine mit Xe bedeckte Fläche verglichen. Wie bereits diskutiert, wird auch hier der Elektroneneinsatz der höchsten kinetischen Energie im Penningspektrum als Nullpunkt der Bindungsenergie betrachtet. Damit beide Spektren besser miteinander verglichen werden können, sind die Nullpunkte der Energieskalen übereinandergelegt worden.

Das Photoelektronenspektrum (obere Kurve in Abb.14) zeigt neben der Pd-d-Band-Emission zwei intensive, schmale Peaks, die - in weitgehender Übereinstimmung mit früheren Resultaten (47-49) - auf die Emission aus den Spin-Bahn-aufgespaltenen Zuständen $5p_{1/2}$ (6.6 eV) und $5p_{3/2}$ (5.4 eV) zurückzuführen sind. Nach Wandelt (47) liegt die Bindungsenergie des $5p_{1/2}$-Zustands zwischen 6.75 eV (bei der Xe-Bedeckung 0) und 6.98 eV (bei der Xe-Bedeckung 1) auf der Pd(100)-Fläche. Die Bindungsenergie des $5p_{3/2}$-Zustands liegt unabhängig von der Bedeckung genau 1.20 eV niedriger als der $5p_{1/2}$-Zustand.

Das unter denselben Bedingungen aufgenommene Penningspektrum zeigt ebenfalls zwei Strukturen bei denselben Bindungsenergien, die vorher im UPS gefunden wurden (5.4 eV und 6.6 eV). Für adsorbiertes Xe auf der Ni(111)-Oberfläche waren von Lee und Mitarbeitern (52) mit 5.6 eV ($5p_{3/2}$) und 6.9 eV ($5p_{1/2}$)

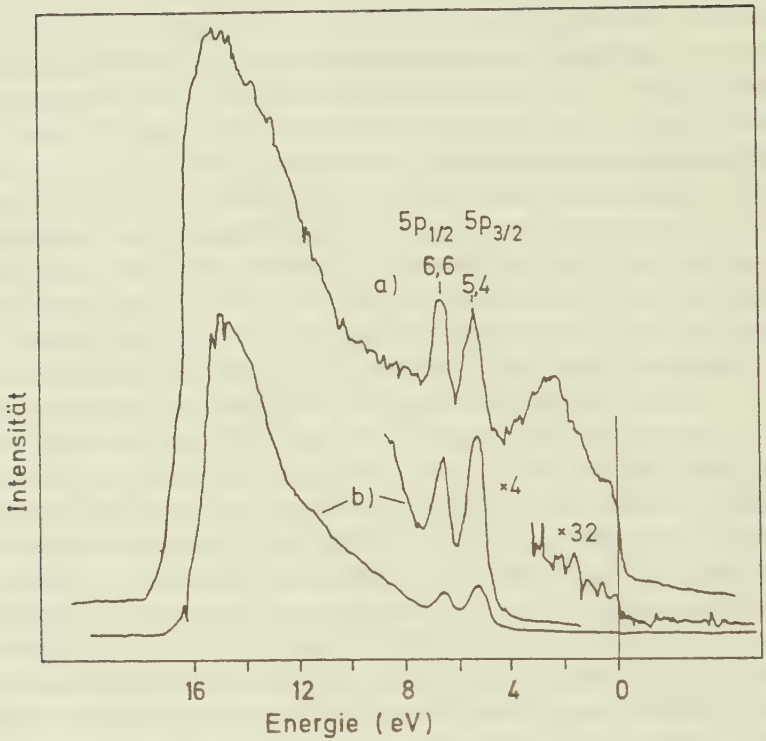


Abb.14 : a) UV-Photoelektronenspektrum von adsorbiertem Xe auf Pd(100) (p_{Xe}= 5 x 10^{-7} mbar konst., bei 100 K), b) Penning-Spektrum unter den Bedingungen von a)

geringfügig abweichende Werte gefunden worden.
Auch im Fall des adsorbierten Xe ist - wie bei CO - keine Emission aus dem Pd-d-Band zu erkennen. Es liegt nahe, die schwache Emission unterhalb des Energienullpunktes auf ein oder mehrere Orbitale des Xe zurückzuführen, die in die (schwache) Bindung zum Metallsubstrat involviert und dadurch bis zum Ferminiveau gefüllt sind.
Aus der Breite des Photoelektronenspektrums (Abb. 14) wird

eine Austrittsarbeit von 4.8 eV berechnet, was einer durch die Adsorption hervorgerufenen Austrittsarbeitserniedrigung von 700 meV gegenüber der reinen Pd(100)-Fläche entspricht. Die Differenz zwischen der asymptotischen und der effektiven Anregungsenergie der Metastabilen wird aus der Breite des Penningspektrums berechnet und ergibt einen Wert von -200 meV. Wegen des relativ starken Rauschens kann der Nullpunkt der Bindungsenergie nur ungenau festgelegt werden, so daß ein Fehler von +/-200 meV für die Absenkung der Anregungsenergie angenommen werden sollte. Trotzdem läßt sich erkennen, daß dieses System eine Potentialkurve besitzt, wie sie bereits in der Abbildung 2 allgemein dargestellt worden war.
Das Potentialminimum liegt beim Gleichgewichtsabstand r_0 des kurzzeitig gebildeten Quasimoleküls. In diesem Bereich führen Übergänge bei unterschiedlichen Abständen r alle zu ungefähr derselben Elektronenenergie, was dazu führt, daß die Übergänge in diesem Bereich ein Maximum in der Elektronenenergieverteilung verursachen.
Der klassische Umkehrpunkt r' ist der - im klassischen Bild - geringste Abstand, bei welchem der Prozeß stattfinden kann. Bestimmt wird er durch den repulsiven Teil des Potentials, der sich aus der Durchdringung der abgeschlossenen Elektronenschalen der beiden Stoßpartner ergibt. Wie im Kapitel II. diskutiert, ist die Übergangsrate beim Penningprozeß im wesentlichen durch den Überlapp des 1s-Orbitals des metastabilen He* mit dem jeweils betrachteten Adsorbatorbital gegeben. Die Übergangsrate des zweiten möglichen Prozesses, der Resonanzionisation, wird dagegen bestimmt durch den Überlapp des 2s-Orbitals des He* mit den Substratzuständen. Aufgrund der wesentlich größeren räumlichen Ausdehnung des 2s-Orbitals gegenüber dem 1s-Orbital des He* findet an der reinen Pd-Oberfläche ausschließlich der Resonanzionisationsprozeß statt. Durch ein Adsorbat ausreichender "Dicke" ist aber offensichtlich eine rein geometrische "Abschirmung" des Metalls möglich, die dazu führt, daß die Abregung über den Penningprozeß abläuft. Sowohl im Falle des (senkrecht) adsorbierten CO, als auch bei den relativ großen Xe-Atomen (auf der Pd-

Oberfläche) scheint diese Abschirmung ausreichend zu sein, so daß in beiden Fällen der Penningprozeß stattfindet.
Weitere Untersuchungen wurden an adsorbiertem O_2 (auf Pd-(100)) durchgeführt. Besonderes Interesse bestand an der Frage, ob der Penningprozeß an diesem System stattfinden würde. Bei vorangegangenen Untersuchungen mittels thermischer Desorptionsspektroskopie war ein schwach gebundener, molekularer Zustand von O_2 bei tiefer Temperatur nachgewiesen worden, was zu der Erwartung führte, an diesem System Penning-Spektroskopie betreiben zu können. Abgesehen vom Fall des gerade diskutierten Xe ist von atomaren Adsorbaten bekannt (50), daß der Prozeß der Resonanzionisation dominiert, während bei allen bisher untersuchten molekularen Adsorbaten der Penningprozeß abläuft (43), was auf die größere Abschirmung des Metalls durch die (gegenüber Atomen ausgedehnteren) Moleküle zurückgeführt wird. Überraschenderweise ergaben aber die Messungen, daß am adsorbierten molekularen O_2 lediglich die Resonanzionisation stattfindet. Eine Erklärung mag in der flachen Adsorptionsgeometrie des O_2-Moleküls liegen, die mit HREELS-Messungen nachgewiesen wurde (51). Im Gegensatz zu senkrecht adsorbierten Molekülen ist die Abschirmwirkung gegenüber dem Substrat durch die flach adsorbierten O_2-Moleküle offensichtlich zu gering, um die Resonanzionisation zu unterdrücken.

Zum Abschluß dieses Kapitels soll noch einmal das wesentliche Ergebnis der Tests und Testmessungen hervorgehoben werden: Durch die neue Konzeption der Strahlapparatur mit deutlichen konstruktiven Verbesserungen gegenüber älteren Anlagen (z.B. 43) wurde eine Metastabilenquelle sehr hoher Strahlintensität aufgebaut. Dementsprechend konnte eine drastische Reduzierung der Meßdauer bei der Penning-Spektroskopie erreicht werden, was bei Untersuchungen in der Oberflächenphysik ein außerordentlich wichtiger Aspekt ist.

IV. RESULTATE DER UNTERSUCHUNGEN AN NCCN

Neben einer Reihe von theoretischen Arbeiten über die elektronische Struktur von Dizyan (z.B. 72-77), existieren einige Publikationen über elektronenspektroskopische Untersuchungen an NCCN in der Gasphase (z.B. 26,53,78) sowie Messungen zur Bestimmung der Kristallstruktur von festem NCCN (79). Darüber hinaus lassen sich Übersichtsartikel zur Chemie von NCCN und CN-Komplexverbindungen finden (z.B. 80-83). Erste Untersuchungen an chemisorbiertem NCCN wurden 1975/76 von Netzer (40,85) an der Pt(100)-Fläche durchgeführt. Seitdem ist adsorbiertes NCCN auch auf anderen Flächen Gegenstand verschiedener Untersuchungen gewesen. Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über einige von 1975 bis heute ausgeführte Messungen an adsorbiertem NCCN. Die Mehrzahl der Untersuchungen wurden auf Platin durchgeführt, und zwar auf allen drei niedrig indizierten Oberflächen sowie auf einer gestuften (111)-Fläche. Die Ergebnisse der Thermischen Desorptions-Spektroskopie in den verschiedenen Arbeiten stimmen dabei weitgehend überein. Auf den Pt-Flächen, wo die Belegung mit NCCN ausschließlich bei 300 K vorgenommen wurde, beobachteten die Autoren die drei Desorptionszustände α, β_1 und β_2 (Masse 52 = NCCN), wobei der α-Zustand im Temperaturbereich zwischen 370 K und 460 K desorbiert, der β_1-Zustand im Bereich zwischen 670 K und 690 K und der β_2-Zustand zwischen 740 K und 870 K (die Heizraten bei den verschiedenen Untersuchungen sind zwar nicht identisch, liegen aber etwa in derselben Größenordnung).
Zwei Arbeiten befassen sich mit der Adsorption auf Kupfer (94,95). Im Falle der Cu(111)-Fläche (94) wurde nach Belegung bei 300 K ein Desorptionszustand von NCCN zwischen 815 K und 870 K beobachtet. Auf der Cu(110)-Fläche (95) wurden - bei der in diesem Fall "tiefen" Adsorptionstemperatur von 150 K - zwei Desorptionszustände von NCCN bei Temperaturen von 225 K und 850 K gefunden.
Zwei gegensätzliche Ergebnisse finden sich bei den Oberflächen für Ni(111) (96) und Ag(100) (89). Bei Ni(111) konnte überhaupt keine Desorption von NCCN nach Belegung mit Dizyan

Substrat	Untersuchungs-Methoden	Referenz
Pt(100)	TDS, LEED	(85)
Pt(100)	TDS	(40)
Pt(100)	UPS	(86)
Pt(100)	UPS	(87)
Pt(100)	ELS	(88)
Pt(110)	TDS, LEED	(89)
Pt(110)	TDS, LEED	(90)
Pt(111)*	TDS, LEED, $\Delta\phi$ (* = gestuft)	(91)
Pt(111)	TDS, LEED, $\Delta\phi$	(92)
Pt(111)	TDS, LEED	(93)
Cu(111)	TDS, LEED, ELS	(94)
Cu(110)	TDS, UPS, XPS	(95)
Ni(111)	TDS, LEED	(96)
Ag(100)	TDS, LEED	(89)
Ag(111)/Rb	TDS, LEED	(97)
Rh(111)	TDS, LEED, ELS	(98)
Ru(100)	TDS, LEED, UPS, XPS, $\Delta\phi$	(99)
Pd(100)	TDS, LEED, UPS, Penning-Spektroskopie	diese Arbeit

Tabelle 2 : Überblick über verschiedene bisher durchgeführte Messungen an adsorbiertem Dizyan

bei 300 K nachgewiesen werden, was von den Autoren auf den kompletten Zerfall der NCCN-Moleküle in C- und N-Atome auf der reaktiven Ni-Oberfläche zurückgeführt wurde. Auf der wenig reaktiven Ag-Fläche (89) dagegen wird ein Desorptionsmaximum von NCCN bei 430 K beobachtet, das von den Autoren auf einen molekular gebundenen Zustand von NCCN zurückgeführt wird. Wird eine Ag(111)-Fläche mit Rb vorbelegt (97), so reagiert das NCCN mit dem Alkali Rb und es läßt sich im Desorptionsspektrum die Spezies RbCN nachweisen.
Auf der Rh(111)-Fläche wurden nach Adsorption von NCCN bei

300 K vier Desorptionszustände bei Temperaturen von 380 K, 610 K, 680 K und 740 K gefunden (98). Nach Belegung bei 110 K finden dieselben Autoren zwei Zustände bei 150 K und bei 310 K. Die Belegung der Ru(100)-Oberfläche mit NCCN bei 300 K führt zu drei Desorptionszuständen bei Temperaturen von 470 K, 600 K und 700 K (99). Auf weitere Einzelheiten der in Tabelle 2 aufgeführten Untersuchungen wird im Rahmen der Diskussionen der Resultate der vorliegenden Arbeit näher eingegangen.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß bei den in der Tabelle 2 aufgeführten älteren Arbeiten lediglich in drei Fällen Untersuchungen auch bei Temperaturen unterhalb von 300 K durchgeführt wurden. In zwei Fällen handelt es sich dabei um desorptionsspektroskopische Untersuchungen (95,98) und nur in einem Fall um Messungen mit UV-Photoelektronenspektroskopie (99). Diese verschiedenen Ergebnisse lassen sich nicht widerspruchsfrei in einem Bild interpretieren. Obwohl z. B. der α-Zustand - im Gegensatz zu den β-Zuständen - auf allen Pt-Flächen als molekularer Zustand des NCCN gedeutet wird, führt die Desorption des α-Zustandes zu keiner Veränderung im UV-Photoelektronenspektrum (86,87). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß kaum Ergebnisse im Temperaturbereich zwischen 100 K und 300 K vorliegen. Eine eindeutige Charakterisierung und Unterscheidung der molekular gebundenen von den dissoziiert chemisorbierten Molekülen durch die verschiedenen Untersuchungsmethoden ist bei den in Tabelle 2 aufgeführten Arbeiten nicht möglich.

In der hier vorliegenden Arbeit werden umfangreiche Untersuchungen am System Pd(100)/Dizyan vorgestellt, die den Temperaturbereich von 100 K bis 300 K (bezüglich der Adsorption) unter Kombination aller zur Verfügung stehenden Meßmethoden umfassen. Damit ergibt sich erstmals ein konsistentes Bild über adsorbiertes Dizyan in diesem Temperaturbereich.

IV.1. Ergebnisse der Thermischen Desorptions-Spektroskopie

IV.1.1 Adsorption von NCCN bei 300 K

Nach der Belegung der Pd(100)-Oberfläche mit NCCN bei 300 K ergeben sich die in Abbildung 15 dargestellten Desorptionsspektren. Ähnlich wie im Falle der Platin-(100)-Fläche zeigt das Spektrum 3 Desorptionsmaxima, die hier durch α, β_1 und β_2

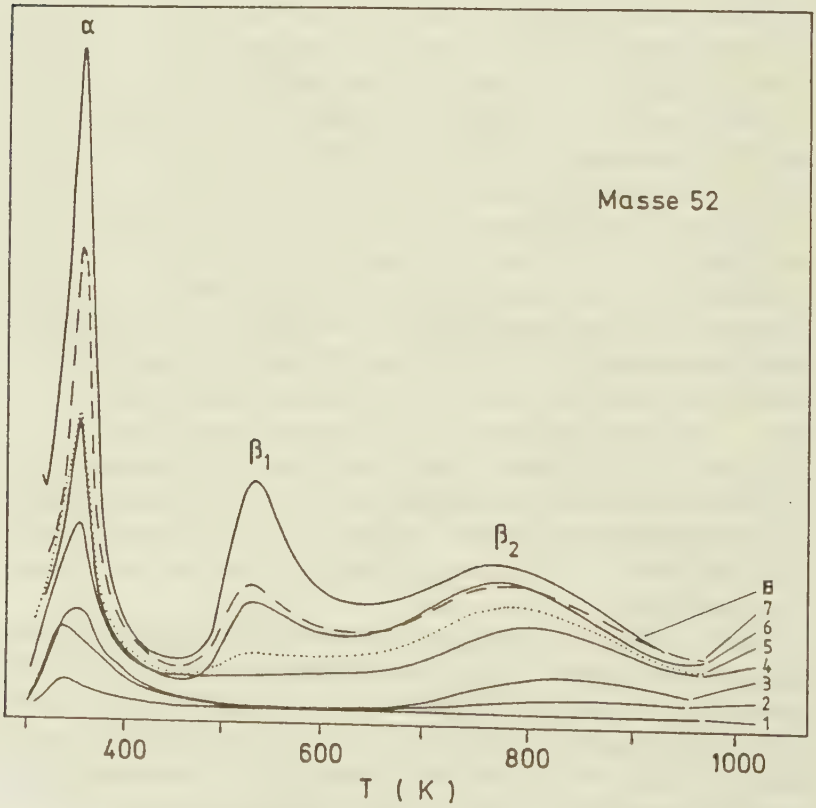


Abb.15 : Desorptionsspektren (Masse 52) nach Belegung der Pd(100)-Oberfläche mit NCCN bei 300 K (Heizrate: 10 K/s), 1: 0.35 L, 2: 0.6 L, 3: 0.85 L, 4: 1.0 L, 5: 1.35 L, 6: 1.65 L, 7: 3.6 L, 8: 6.5 L

mit der von Netzer (40) übernommenen Nomenklatur gekennzeichnet sind.

Die Temperaturen der Maxima liegen bei 355 K (α), 530 K (β_1) und zwischen 760 K und 830 K für den β_2-Zustand (wobei eine Heizrate von 10 K/s eingestellt war). Der deutliche Shift des β_2-Zustandes zu niedrigeren Temperaturen bei wachsender Belegung macht eine Desorption höherer Ordnung für diesen Zustand wahrscheinlich.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß nach Belegungen von weniger als 0.3 L keine Dizyan-Desorption beobachtet wird. Für kleine Belegungen oberhalb von 0.3 L ist zunächst nur der β_2-Zustand nachweisbar (das Signal bei 330 K in den beiden unteren Spektren ist auf Desorption vom Probenträger zurückzuführen; bei etwas höherer Belegung überlagert sich dieses Signal mit dem α-Peak und führt zu einer Schulter bzw. zu einer Asymmetrie der Struktur, was am deutlichsten zu erkennen ist im Bereich von ungefähr 1 L). Nach Belegungen von ca. 0.8 L entwickelt sich das α-Desorptionsmaximum und nimmt mit wachsender Belegung weiter zu. Ab 1.3 L beginnt sich das β_1-Desorptionsmaximum auszubilden. Während der β_2-Peak oberhalb dieser Dosis nur noch geringfügig zunimmt (Sättigung etwa bei 3 L), nehmen die Desorptionsmengen des α- und β_1-Zustandes parallel weiter zu, bis auch hier die Sättigung erreicht wird (im Bereich von 8 bis 10 L). Nach Sättigungsbelegung sind die Desorptionsmengen aus den drei Zuständen ungefähr gleich groß, d.h. jeder Peak repräsentiert ein Drittel der gesamten Menge an desorbiertem NCCN.

Da nach Belegungen von weniger als 0.3 L keine NCCN-Desorption nachgewiesen werden kann, muß noch ein anderer Reaktionsmechanismus wirksam sein. Neben der Möglichkeit einer Reaktion mit dem H_2 aus dem Restgas ist auch der Fall einer kompletten Dissoziation des Dizyan-Moleküls in Kohlenstoff und Stickstoff auf der Pd-Oberfläche in Betracht zu ziehen. Aus diesem Grunde wurden - nach Adsorption von 0.5 L NCCN - Massenspektren der Masse 27 aufgenommen, um das (vermutete) Reaktionsprodukt HCN bei der Desorption nachzuweisen. Tatsächlich kann ein sehr schwaches, beinahe über den gesamten

Temperaturbereich verbreitertes Desorptionssignal registriert werden. Da kein eindeutig strukturiertes Maximum festzustellen ist, liegt die Vermutung nahe, daß es sich dabei um Desorption vom Probenträger handelt. Aufgrund dieses Ergebnisses, für das sich keine hinreichende Erklärung finden ließ, wurden außerdem Koadsorptionsexperimente (H_2 und NCCN) durchgeführt.

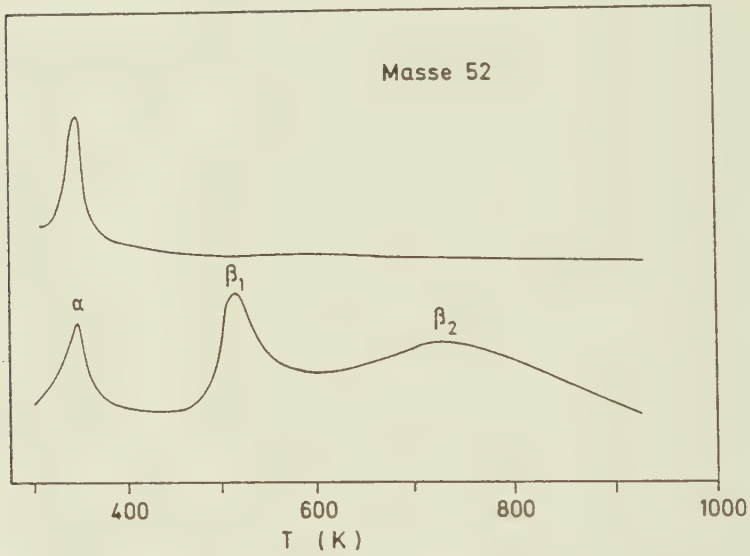


Abb.16 : Desorptionsspektren (Masse 52), unten: nach 15 L NCCN bei 300 K, oben: nach Koadsorption von 10 L H_2 und (anschließend) 15 L NCCN bei 310 K

Die Abbildung 16 vergleicht ein Desorptionsspektrum (Masse 52) nach Belegung mit ausschließlich NCCN (15 L) mit einem anderen, welches nach Koadsorption (10 L H_2 voradsorbiert, 15 L NCCN) aufgenommen wurde. Durch den voradsorbierten Wasserstoff sind die beiden β-Zustände verschwunden, lediglich der α-Zustand ist unbeeinflußt vorhanden. Ohne voradsorbiertes H_2 andererseits sind die beiden β-Zustände ausgeprägt, so daß der geringe Einfluß des Restgases deutlich wird. Ganz offen-

sichtlich ist aber eine Reaktion des NCCN mit dem Wasserstoff bei der Koadsorption möglich, wobei der α-Zustand bemerkenswerterweise erhalten bleibt. Nach der Koadsorption zeigt sich ein erhöhtes Desorptionssignal der Masse 27 (HCN), was aber wahrscheinlich - wie oben erwähnt - auf eine verstärkte Desorption vom Probenträger zurückzuführen ist.

Eine Desorption von H_2 nach der Koadsorption ließ sich nicht nachweisen. Wegen des zu berücksichtigenden H_2-Restgasdruckes (10×10^{-10} mbar-Bereich) war der Nachweis geringer Desorptionsmengen von H_2 allerdings nicht möglich.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß nach der Koadsorption - abgesehen vom α-Zustand (Masse 52) - kein weiteres Reaktionsprodukt im Massenspektrum feststellbar ist. Eine Erklärung besteht in der Möglichkeit, daß bereits bei der Adsorption des NCCN auf der mit H_2 vorbelegten Pd-Oberfläche eine Reaktion stattfindet. Die Reaktion würde in diesem Fall aber nur die β-Zustände betreffen, was in einer unterschiedlichen Kinetik für die Reaktion des H_2 mit dem NCCN in den verschiedenen Zuständen seine Ursache haben könnte. In diesem Zusammenhang erscheint es sinnvoll, die beiden β-Zustände wegen ihrer Reaktivität auf dissoziativ gebundenes Dizyan zurückzuführen. Der gegenüber H_2 "inerte" α-Zustand sollte dementsprechend entweder als molekularer Zustand interpretiert werden, oder ebenfalls als dissoziativer Zustand mit einer kinetisch bedingten Reaktionshemmung.

Die in der Tabelle 2 aufgeführten Untersuchungen an den verschiedenen Pt-Oberflächen ergeben in der Regel ebenfalls drei Desorptionsstrukturen, wobei der α-Zustand im Temperaturbereich von 370 K (93) bis 460 K (90) liegt, der β_1-Zustand im Bereich von 670 K bis 690 K und der β_2-Zustand im Bereich von 740 K bis 870 K (40,85-93).

Nach Koadsorption von H_2 und NCCN finden Bridge und Lambert (90) die Desorption von HCN (Masse 27) bei etwa 450 K. Sie folgern daraus, daß die Dissoziation von NCCN bereits bei einer Temperatur von 420 K oder darunter beginnt. Bei den Desorptionsspektren nach ausschließlicher NCCN-Belegung finden diese Autoren den α-Zustand, den sie molekular adsorbiertem

NCCN zuordnen, bei 460 K (also etwa dieselbe Temperatur, bei welcher auch die HCN-Desorption nach der Koadsorption stattfindet). Da Bridge und Lambert (90) weder eine Aussage machen über den Einfluß des koadsorbierten H_2 auf die NCCN-Desorptionsspektren (Masse 52), noch über evtl. mögliche weitere Reaktionsprodukte (neben HCN), beschränkt sich ein Vergleich zu den Ergebnissen dieser Arbeit (Pd(100)) auf die Feststellung, daß bei Pd(100) - im Gegensatz zur Pt(110)-Fläche (90) - kein HCN nach der Koadsorption gebildet wird. Eine Ursache mag in der relativ niedrigen Desorptionstemperatur (355 K) des α-Zustandes auf der Pd-(100)-Oberfläche gesehen werden. Die Bildung von HCN aus H_2 und NCCN bzw. CN findet möglicherweise erst oberhalb dieser Temperatur mit merklicher Rate statt (wie im Fall der Pt(110)-Fläche), so daß folgerichtig keine HCN-Desorption von der Pd(100)-Oberfläche beobachtet wird. In Übereinstimmung damit stehen auch Messungen von Kingsley und Mitarbeitern (93), wo nach Koadsorption von H_2 und NCCN auf der Pt(111)-Fläche ebenfalls keine HCN-Desorption gefunden wird. Das α-Desorptionsmaximum nach Belegung mit ausschließlich NCCN liegt in diesem Fall ebenfalls bei einer relativ niedrigen Temperatur (368 K). Nach Koadsorption finden diese Autoren (93) zusätzlich bei 430 K die gleichzeitige Desorption von NCCN und von H_2, was auf die Bildung eines Zwischenproduktes zurückgeführt wird.

Da die (vernachlässigbare) Reaktion mit H_2 aus der Gasphase keine Erklärung bietet für das Ausbleiben eines NCCN-Desorptionssignals bei kleinen Belegungen, muß von einer vollständigen Dissoziation eines Teils der Moleküle in Kohlenstoff und Stickstoff ausgegangen werden. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden nach verschiedenen Belegungen mit NCCN Desorptionsspektren der Masse 14 (N) aufgenommen, die in der Abbildung 17 dargestellt sind.

Deutlich ist bereits bei Belegungen von 0.3 L NCCN das Desorptionssignal von Masse 14 zu erkennen. Oberhalb von 1.5 L ist keine starke Zunahme mehr festzustellen. Die Temperatur des Desorptionsmaximums liegt bei 810 K und weist überraschenderweise keinen bedeckungsabhängigen Shift auf, obwohl

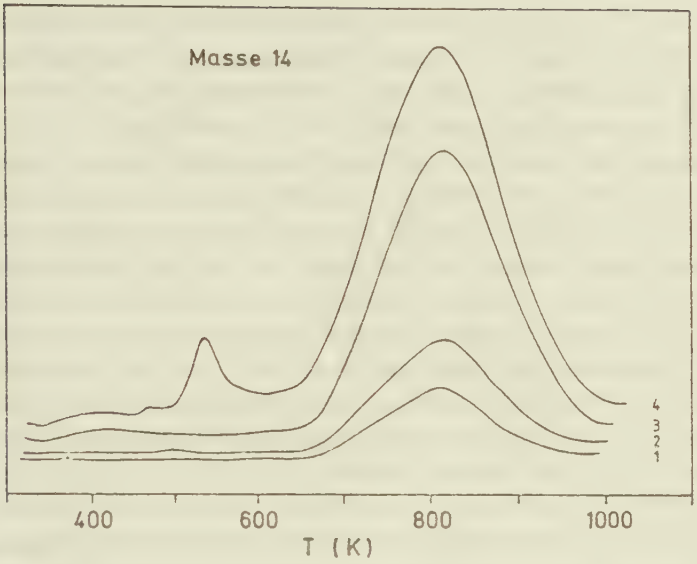


Abb.17 : Desorptionsspektren (Masse 14) nach Adsorption von NCCN bei 310 K, 1: 0.3 L, 2: 0.45 L, 3: 0.9 L, 4: 1.5 L

eine Desorption 1. Ordnung (für N_2) praktisch auszusohließen ist. Das Signal ist auf im Massenspektrometer dissoziierte Stickstoffmoleküle zurückzuführen, wobei das registrierte N-Signal nur etwa 7 % des desorbierten N_2 repräsentiert. Das Spektrum nach 1.5 L Belegung zeigt zusätzlich ein Maximum bei 530 K, was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den NCCN-Spektren der Abbildung 15 in der β_1-Desorption seine Ursache hat (Masse 14 als Zerfallsprodukt aus NCCN).
Eine grobe Abschätzung der relativen Desorptionsmengen von N_2 und NCCN ist durch den Vergleich der Flächen unter den beiden Peaks möglich (das Massenspektrum von NCCN enthält einen Anteil von 2 bis 4 % N als Zerfallsprodukt im Spektrometer). Als Resultat ergibt sich eine Desorptionsmenge von N_2, welche der Gesamtmenge des desorbierten NCCN (aus allen drei Zuständen) etwa entspricht. Wegen der mit größer werdenden Massen abnehmenden Empfindlichkeit des Massenspektrometers ist die

tatsächliche N_2-Desorptionsmenge aber mit großer Wahrscheinlichkeit geringer, als die Abschätzung ergibt. In jedem Fall ist davon auszugehen, daß nach der Desorption eine gewisse Menge an Kohlenstoff auf der Oberfläche zurückbleibt.
Ein Vergleich mit den anderen Oberflächen (Tabelle 2) in Bezug auf die Totaldissoziation in C und N zeigt, daß auf den verschiedenen Pt-Flächen die CN-Bindung intakt bleibt; lediglich Bridge und Lambert (90) stellen für die Pt(110)-Fläche fest, daß Kohlenstoff nach der Desorption auf der Oberfläche verbleibt, welcher nur durch heizen des Kristalls in O_2 entfernt werden kann. Die Totaldissoziation eines Teils der adsorbierten NCCN-Moleküle (bzw. des CN) in C und N wird beobachtet auf Rh(111) (98) und auf Ru(100) (99). Extrem verhält sich die Ni(111)-Oberfläche, wo keine NCCN-Desorption stattfindet, sondern ausschließlich eine Desorption von N_2 gefunden wird (96). Die Pd(100)-Oberfläche ist demnach in Bezug auf die Reaktivität gegenüber NCCN - wie Rh(111) und Ru(100) - zwischen der außerordentlich reaktiven Ni(111)-Fläche und den weniger reaktiven Pt-Oberflächen einzuordnen.
Wie Untersuchungen mit LEED ergeben haben, ist die durch Kohlenstoff hervorgerufene c(4x2)-Überstruktur auf Pd(100) allerdings erst nach einer großen Anzahl von Adsorptions-/Desorptionszyklen nachzuweisen. Ebenso konnte kein Einfluß des Kohlenstoffs auf die Desorptionsspektren sowie die Elektronenspektren festgestellt werden, solange nur wenige Adsorptions-/Desorptionszyklen durchgeführt wurden, ohne die Probe zwischenzeitlich zu reinigen. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß sich der Kohlenstoff im Palladiumkristall löst. Trotzdem wurde die Probe regelmäßig gereinigt durch wiederholte O_2-Belegungen mit anschließender Desorption des sich bildenden CO und durch Ar-Ionenbeschuß.

Ein Vergleich mit den früher durchgeführten Arbeiten an chemisorbiertem NCCN zeigt, daß auf allen Pt-Oberflächen ebenfalls drei Zustände vorliegen (mit α, β_1 und β_2 bezeichnet). Für die β-Zustände auf Pt(100) wird von Netzer (40) das Modell eines Polymers in Form von ringförmig zusammengeschlos-

senen CN-Gruppen (Parazyanogen) vorgeschlagen.
Bridge und Lambert (90) dagegen entwickeln das Modell von ausschließlich assoziativ adsorbiertem NCCN bei 300 K, welches erst beim Heizen zum Teil desorbiert (α-Zustand), und zum anderen Teil in einzelne, voneinander unabhängige CN-Gruppen dissoziert.
Auf der Cu(111)-Oberfläche (94) kann nur ein Desorptionszustand (bei ca. 800 K) nachgewiesen werden, der auf die Rekombination von CN-Gruppen zurückführt.
Die Ag(110)-Oberfläche weist nur einen einzigen Desorptionspeak (α-Zustand) auf bei 430 K, wobei reine molekulare Chemisorption angenommen wird (89).
Auf der Rh(111)-Fläche finden sich vier Zustände bei 380 K (α), 610 K (β_1), 680 K (β_2) und 740 K (γ) (98). Außerdem wird die Desorption von N_2 bei 800 K und 850 K nachgewiesen.
Die Ru(100)-Fläche zeigt drei Desorptionspeaks bei 470 K (α), 600 K (β) und bei ca. 700 K (γ). Wie auf Ni und Rh wird auch auf dieser Oberfläche N_2-Desorption gefunden.
Obwohl der α-Chemisorptionszustand auf allen untersuchten Flächen als molekular gebundenes NCCN interpretiert worden ist, zeigen die Ergebnisse der elektronenspektroskopischen Untersuchungen, daß diese Zuordnung zumindest im Fall der Pd(100)-Fläche nicht richtig zu sein scheint. Vielmehr handelt es sich - wie bei den β-Zuständen - um einzelne CN-Gruppen.

IV.1.2 Adsorption von NCCN bei 100 K

Findet die Belegung der Pd(100)-Fläche mit NCCN bei einer Temperatur von 100 K statt, so zeigt das Desorptionsspektrum u.a. ein Maximum bei 110 K (bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 0.3 K/s), für welches sich keine Sättigung mit zunehmender Belegung einstellt. Dieses Desorptionsmaximum ist damit der Kondensation von NCCN auf dem Kristall zuzuordnen.

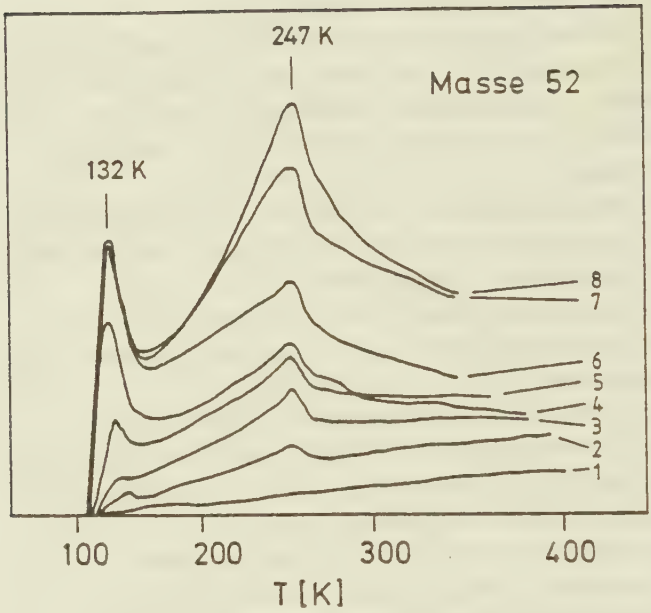


Abb.18 : Desorptionsspektren (Masse 52) nach Adsorption von NCCN bei 110 K (Heizrate 0.3 K/s)

Die Abbildung 18 stellt eine Schar von Desorptionsspektren dar, die nach Adsorption von 0.6 bis 10 L NCCN aufgenommen wurden. Die geringfügig erhöhte Adsorptionstemperatur war gewählt worden, um Multilagenbildung auszuschließen. Die Spektren lassen zwei Maxima erkennen bei Temperaturen von 132 K und 247 K, wobei keines der beiden Desorptionsmaxima einen bedeckungsabhängigen Shift mit der Temperatur vollzieht. Damit ist - insbesondere auch im Zusammenhang mit den relativ niedrigen Desorptionstemperaturen - eine Desorption 1. Ordnung sehr wahrscheinlich.

Die Aktivierungsenergie der Desorption (1. Ordn.) kann nach Redhead (67) mit einem hier angenommenen Frequenzfaktor von 1×10^{13} (s^{-1}) berechnet werden. Der Zustand bei 132 K hat danach eine Aktivierungsenergie von 36 KJ/Mol, der zweite bei

247 K eine Aktivierungsenergie von 68 KJ/Mol.
Nach einer Belegung von 0.6 bis 0.9 L steigt zunächst die Intensität des Maximums bei 247 K an, erst oberhalb von 1 L - aber noch eindeutig unterhalb der Sättigung des 247 K-Zustands - nimmt auch das Maximum bei 132 K deutlich zu. Die Sättigung für beide Zustände wird bereits nach einer Belegung von ca. 4 bis 5 L erreicht, wobei in der Abbildung 18 zu berücksichtigen ist, daß dem 247 K-Peak eine breite, mit der Belegung anwachsende Untergrund-Desorption überlagert ist, die auf den Probenträger zurückzuführen ist. Bei dem 132 K-Peak handelt es sich um einen schwach chemisorbierten Zustand (Physisorptionszustand), der möglicherweise mit einer zweiten Lage von Dizyan-Molekülen in Verbindung zu bringen ist. Der gesättigte 247 K-Peak sollte in dieser Interpretation dann der kompletten Monolage der chemisorbierten Moleküle zuzuordnen sein. In diesem Bild, wo der 132 K-Zustand einer zweiten Lage entspricht, müssen die Desorptionsspektren so interpretiert werden, daß ein dreidimensionales Wachstum bereits einsetzt, bevor die erste Lage komplett ist (der 132 K-Peak beginnt sich auszubilden, bevor der 247 K-Peak in die Sättigung kommt), was nur mit kinetischen Effekten erklärbar ist.
Die Abbildung 19 stellt noch einmal drei Desorptionsspektren dar, die analog zu den Spektren der Abbildung 18 nach Belegung bei 110 K aufgezeichnet wurden. Bei diesen Spektren wurde allerdings eine 20-fach höhere Heizrate eingestellt (6 K/s bei den Spektren der Abb. 19 gegenüber 0.3 K/s bei denjenigen der Abb.18). Bedingt durch diese hohe Heizrate erfolgt einerseits ein Shift der beiden Desorptionsmaxima zu höheren Temperaturen, andererseits verschiebt sich die durch den Probenträger verursachte Untergrunddesorption, so daß der Peak bei etwa 230 K gegenüber dem Untergrund besser hervortritt, der Tieftemperaturpeak dagegen stärker mit Untergrunddesorption überlagert. Ebenso setzt verstärkte Desorption vom Probenträger oberhalb von 300 K ein. Bemerkenswert ist zunächst die Feststellung, daß nach der Adsorption bei 100 K (bzw. 110 K) keine weiteren Strukturen oberhalb von 300 K nachzuweisen sind. Die nach Belegung bei 300 K deutlich auftretenden De-

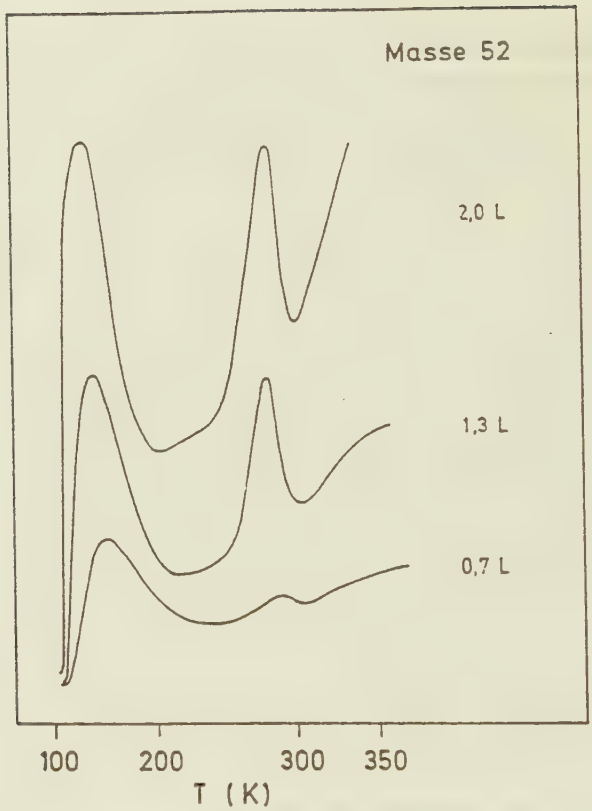


Abb.19 : Desorptionsspektren (Masse 52) nach Adsorption von NCCN bei 110 K (Heizrate 6 K/s)

sorptionsmaxima (α, β_1 und β_2) lassen sich in keinem "Tieftemperatur-Spektrum" identifizieren. Dieses Ergebnis läßt sich offensichtlich auf mehrere Ursachen zurückführen. Werden die Parameter bei der Desorption (nach verschiedenen Adsorptionstemperaturen) verglichen, so fällt auf, daß die Empfindlichkeit des Massenspektrometers nach Belegung bei 300 K um den Faktor 33 höher sein muß, als nach der Adsorption bei 100 K (bei gleicher Aufheizgeschwindigkeit), um in beiden Fällen vergleichbar große Signale zu erzielen (Peakhöhen bzw. Flächenintegrale der Peaks). Die Desorptionsmengen der "Tieftem-

peratur"-Zustände sind also wesentlich größer, als die Mengen des α-, β_1- und β_2-Zustands. Eine grobe Abschätzung aus den Flächenintegralen unter den Desorptionsmaxima ergibt, daß die Desorptionsmenge des 247 K-Peaks etwa 5- bis 10-fach größer ist als die Gesamtdesorptionsmenge der drei Zustände α, β_1 und β_2 (bei Sättigung), wobei diese eine Mengenabschätzung überhaupt nur zulassen, wenn dazu Spektren nach Adsorption bei 300 K herangezogen werden. In den "Tieftemperatur"-Spektren dagegen ist ein Signal dieser Zustände wegen des begrenzten dynamischen Bereiches praktisch nicht mehr nachweisbar. Eine weiterere Erklärung für das Fehlen der Strukturen α, β_1 und β_2 nach Adsorption bei tiefer Temperatur mag in der Reaktionskinetik der Chemisorption gefunden werden. Der Chemisorptionsprozeß läßt sich formal beschreiben durch folgende Reaktionsgleichung:

16) $$(NCCN)_{gas} \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\leftrightarrows}} (NCCN)_{ads.} \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\leftrightarrows}} 2(CN)_{ads.}$$

Dabei ist k_1 die Geschwindigkeitskonstante für den Prozeß der nichtdissoziativen Adsorption der Moleküle aus der Gasphase (k_1', entsprechend für die Rückreaktion - Desorption), und k_2 die Geschwindigkeitskonstante für die Dissoziation der NCCN-Moleküle in einzelne CN-Gruppen (k_2', beschreibt wiederum die Rückreaktion - Rekombination). Die Geschwindigkeitskonstante ist durch die Arrhenius-Gleichung (100,101) gegeben:

17) $$k = A \times \exp(-E_a/RT)$$

A soll hier lediglich als Proportionalitätsfaktor betrachtet werden. E_a ist die Aktivierungsenergie, welche die Teilchen benötigen, damit der Prozeß ablaufen kann. Die starke Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante wird aus der Gleichung unmittelbar deutlich.
Die folgende Betrachtung soll sich nur auf den Dissoziationsprozeß der adsorbierten Moleküle in CN-Gruppen beziehen. Die

Moleküle benötigen für diesen Prozeß die Energie E_a, damit sie die Aktivierungsbarriere überwinden können, bevor sie als einzelne CN-Einheiten gebunden werden. Bei einer (willkürlich) angenommenen Aktivierungsenergie von 20 KJ/Mol und einem konstanten Faktor A ergibt sich bei 300 K eine Geschwindigkeitskonstante, die um 7 Größenordnungen höher ist als diejenige bei 100 K. Bei einem Wert für E_a von 10 KJ/Mol liegt der Faktor mit 3000 immer noch relativ hoch. Diese kurze Veranschaulichung der Reaktionskinetik macht es plausibel, daß bei der niedrigen Adsorptionstemperatur eine Dissoziation wahrscheinlich vernachlässigbar ist und erst während des Aufheizens (bei der Desorption) mit zunehmender Wahrscheinlichkeit stattfindet. Die dabei entwickelte Menge an CN ist aber offensichtlich geringer als im Fall der Adsorption bei 300 K. Für die Feststellung, daß nach Belegungen von weniger als 0.5 L bei 110 K noch kein Desorptionssignal der beiden "Tieftemperatur"-Zustände nachzuweisen ist, läßt sich zunächst keine zufriedenstellende Deutung geben. Rein spekulativ könnte die Ursache in einem weiteren, fester gebundenen Chemisorptionszustand liegen, wobei die zunächst undissoziierten Moleküle während des Aufheizens (bei der Desorption) in CN-Gruppen zerfallen, welche ihrerseits erst bei hohen Temperaturen (zum geringen Teil) rekombinieren und desorbieren, zum anderen Teil aber komplett in Kohlenstoff und Stickstoff dissoziieren.

Aufgrund der drastischen Unterschiede im Chemisorptionsverhalten bei tiefer Temperatur einerseits, und bei 300 K andererseits, sollte der Übergangsbereich zwischen diesen Adsorptionstemperaturen durch weitere Untersuchungen näher charakterisiert werden. Dazu wurden zunächst 5 L NCCN bei 300 K adsorbiert, was zu dem bereits bekannten Desorptionsspektrum führt. Weitere Spektren wurden aufgenommen nach jeweils schrittweise erniedrigter Adsorptionstemperatur. Dabei zeigte sich ein starker Rückgang der Desorptionsmengen der drei Zustände (α, β_1 und β_2) . Erst bei einer Adsorptionstemperatur von weniger als 240 K begann sich eine neue Desorptionsstruktur unterhalb von 300 K auszubilden.

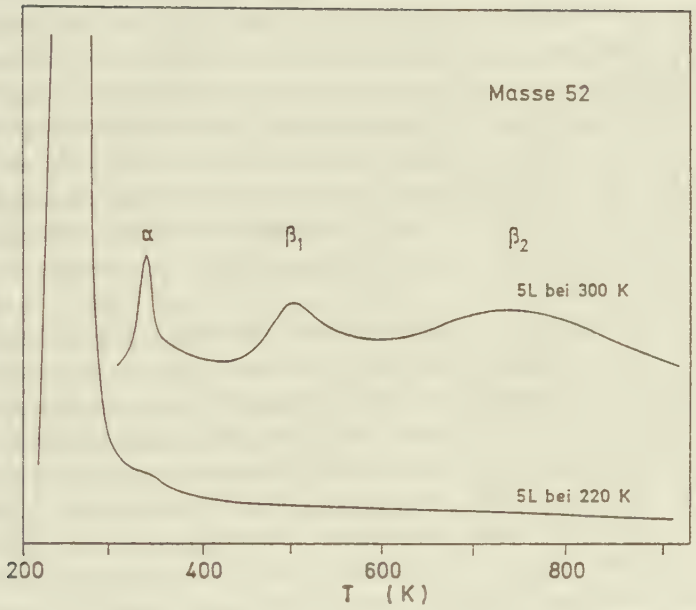


Abb.20 : Desorptionsspektren (Masse 52) nach Adsorption von 5 L NCCN, (Empfindlichkeit des Massenspektrometers und Heizrate - 1.5 K/s - in beiden Spektren identisch !), Adsorptions-Temperaturen: oben 300 K, unten: 220 K

In der Abbildung 20 sind zwei Desorptionsspektren dargestellt, die mit identischer Heizrate (1.5 K/s) und derselben Empfindlichkeit des Massenspektrometers aufgezeichnet wurden. Das Spektrum nach Adsorption bei 220 K läßt praktisch keine Desorption mehr erkennen für die Zustände oberhalb von 300 K, festzustellen ist lediglich noch eine Andeutung des α-Zustandes und - noch schwächer - des β_2-Zustandes. Die Desorptionsmenge des Zustands unterhalb von 300 K dagegen ist - wie bereits vorher erwähnt - um ein Vielfaches größer, als die Gesamtdesorptionsmenge der Zustände oberhalb von 300 K (wenn in diesem Fall die Belegung bei 300 K durchgeführt wird). Dieses

Verhalten muß als deutliches Indiz dafür gewertet werden, daß alle drei Zustände (α, β_1 und β_2) auf dissoziativer Chemisorption beruhen, das heißt die Population wird durch die Reaktionskinetik bei der Adsorption bestimmt. Die Dissoziation erfordert eine Aktivierungsenergie, so daß die Dissoziationsrate exponentiell von der Temperatur abhängt. Eine Erklärung für die signifikanten Unterschiede im Chemisorptionsverhalten bei verschiedenen Temperaturen findet sich damit offensichtlich in der dominierenden Rolle der Kinetik.

Bei den in der Tabelle 2 aufgeführten Arbeiten wird lediglich in zwei Fällen Thermische Desorptionsspektroskopie auch bei Temperaturen durchgeführt, die wesentlich tiefer als 300 K liegen. Auf der Cu(110)-Fläche wird von Outka und Mitarbeiten (95) nach Adsorption bei 150 K neben einem Zustand im Bereich oberhalb von 850 K ein weiterer bei 225 K (Heizrate 12 K/s) gefunden, der molekular gebundenem NCCN zugeordnet wird. Für diesen Zustand kann - unabhängig von der Belegung - keine Sättigung erreicht werden. Dieses Ergebnis steht in drastischem Kontrast zum Resultat auf der Pd(100)-Fläche, wo eine Multilagendesorption bei 110 K festgestellt wird. Da der Kondensation keine chemische Wechselwirkung zugrundeliegt (sondern nur van-der-Waals-), sollte die Kondensationstemperatur weitgehend unabhängig vom Substratkristall sein. Offensichtlich handelt es sich bei der 225 K-Desorption (95) um einen normalen Chemisorptionszustand, der - in Übereinstimmung mit den Resultaten bei Pd(100) - eine wesentlich größere Menge an NCCN enthält als die oberhalb von 300 K liegenden Zustände. Solymosi und Bugyi (98) erhalten nach Adsorption von NCCN auf der Rh(111)-Oberfläche bei 110 K je ein Desorptionsmaximum bei 151 K und bei 313 K, wobei beide nach erster Ordnung desorbieren. Der Peak bei 151 K kann nicht gesättigt werden. Obwohl die Kondensationstemperatur in diesem Fall deutlich niedriger liegt, als bei der Cu(110)-Fläche (95), erscheint das Resultat doch unrealistisch, wenn der Vergleich zu den Ergebnissen auf der Pd(100)-Fläche gezogen wird. Auch hier könnte der für die Cu(110)-Fläche (95) angeführte Grund die

Ursache für eine mögliche Fehlinterpretation der Messungen sein.

Gudde und Lambert (99) adsorbieren zwar ebenfalls bei 100 K (NCCN auf Ru(100)), zeigen aber keine entsprechenden Desorptionsspektren. Bei einem konstanten NCCN-Druck von 5×10^{-8} Torr läßt sich bei 100 K an diesem System weder mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) noch mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) die Bildung von Multilagen nachweisen. Weil davon auszugehen ist, daß die Temperaturmessung immer einen gewissen Fehler aufweist, stimmt dieses Ergebnis von Gudde und Lambert gut überein mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit (bei Adsorptionstemperaturen, die geringfügig höher lagen als 100 K, war eine Multilagenbildung bereits nicht mehr möglich). Gleichzeitig widerspricht dieses Ergebnis den oben diskutierten Resultaten für Cu(110) und Ru(111), wo von deutlich höheren Kondensationstemperaturen ausgegangen war.

IV.2. Ergebnisse der Penning-Spektroskopie

IV.2.1 Adsorption von NCCN bei 300 K

Wird die saubere Pd(100)-Oberfläche bei einer Temperatur von 300 K mit NCCN belegt, so ergeben sich bei der Wechselwirkung mit metastabilen He*-Atomen die in der Abbildung 21 dargestellten Elektronenspektren. Dabei ist die Intensität (die Anzahl der pro Energieintervall registrierten Elektronen) gegen die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen. Die linke Anstiegsflanke der Spektren definiert die kinetische Energie Null. Die obere Kurve (1) zeigt das Spektrum der sauberen Pd(100)-Fläche, das ausschließlich auf Resonanzionisation mit anschließender Augerneutralisation basiert (43). Deutlich wird das einerseits durch die wenig ausgeprägten Strukturen (siehe Kapitel III.3), andererseits durch die Gesamtbreite des Spektrums, die hier bei 12.6 eV liegt. Wie in Kapitel II. gezeigt wurde, ergibt sich die maximale Breite eines Elektronenspektrums im Falle der Resonanzionisation aus der Differenz der Ionisierungsenergie des Heliums (24.6 eV) und dem doppelten Wert der Austrittsarbeit ϕ (aus der Breite der Photoelektronenspektren für die reine Pd(100)-Oberfläche wurde für ϕ ein Wert von 5.5 eV bestimmt). Die daraus berechnete Breite für das Resonanzionisationsspektrum von 13.6 eV ist damit um 1 eV größer als der tatsächlich gefundene Wert. Hieraus folgt, daß die Ionisierungsenergie von He durch die Wechselwirkung mit der Pd-Oberfläche um 1 eV vermindert ist. Dieses Ergebnis für die saubere Oberfläche stimmt gut überein mit früheren Resultaten an Pd(110) (43, 29).

Die Kurve 2 stellt die Elektronenverteilung dar nach Adsorption von 1 L NCCN bei 300 K (die Spektren nach höheren Belegungen unterscheiden sich nicht mehr signifikant von dem gezeigten). Das Spektrum zeigt (in der nicht vergrößerten Darstellung) eine deutliche Abnahme der Intensität im rechten Teil der Kurve gegenüber dem Fall der sauberen Oberfläche. Die 32-fache Vergrößerung läßt zudem in Spektrum 2 noch eine schwache Emission in einem Bereich kinetischer Energien er-

Abb.21 : Metastabilen-Spektren der reinen Pd(100)-Oberfläche (1) sowie nach Belegung mit 1 L NCCN bei 300 K (2) und anschließender schrittweiser Desorption des α-Zustands (3), des β_1-Zustands (4) und des β_2-Zustands (5)

kennen, bei denen Spektrum 1 keine Emission zeigt. Unter Berücksichtigung dieser schwachen Emission ergibt sich für das Spektrum 2 eine Breite von 14.4 eV, so daß der maximal mögliche Wert (der bei der asymptotischen Ionisierungsenergie vorliegt) für ein Spektrum nach Resonanzionisation um fast 1 eV übertroffen wird. Dabei ist allerdings vorauszusetzen, daß sich die Austrittsarbeit nicht deutlich vermindert durch die Adsorption, weil in diesem Fall die Energiebilanz wieder erfüllt werden könnte. Tatsächlich zeigt aber die Verschiebung der Null-eV-Kante im Spektrum nach rechts, daß die Austrittsarbeit sich durch die Adsorption um etwa 300 meV erhöht. Der Abregungsprozeß kann dementsprechend nicht allein auf dem Mechanismus der Resonanzionisation basieren. Gemäß Kapitel II. ist die maximale Breite eines Penningspektrums durch die Differenz zwischen der Anregungsenergie der Metastabilen (asymptotischer Wert für die Singulettspezies von He - 20.6 eV) und der (einfachen) Austrittsarbeit der Probe gegeben. Mit einer durch die Adsorption von Dizyan um 0.3 eV auf 5.8 eV erhöhten Austrittsarbeit folgt für die maximale Breite (das heißt wenn die asymptotische Anregungsenergie zugrundegelegt wird) in diesem Fall ein Wert von 14.6 eV. Dieses Ergebnis verdeutlicht, daß nach Adsorption von 1 L NCCN bei 300 K (Spektrum 2) der Penningprozeß an der Abregung beteiligt sein muß, wobei die Anregungsenergie des He^* durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche um 0.4 eV vermindert ist (siehe auch Kapitel II.1 und III.3). Einerseits legt die - verglichen mit den später diskutierten Spektren nach Adsorption bei 100 K - weitgehende Strukturlosigkeit des gesamten Spektrums es nahe, daß der Abregungsprozeß im wesentlichen durch Resonanzionisation verursacht wird, andererseits muß aufgrund der großen Breite der Verteilung ein konkurrierend ablaufender Penningprozeß stattfinden. Wie bereits in Kapitel III.3 diskutiert wurde, ist die schwache Emission (in der 32-fachen Vergrößerung) in Spektrum 2 auf Adsorbatorbitale zurückzuführen, die an das Pd-d-Band gekoppelt sind, was zu einer starken Verbreiterung ihrer Energieverteilung führt und eine Emission bis zur Fermikante des Substrats zur Folge hat (siehe Kap.

III.3). Die durch das Ferminiveau des Metalls verursachte Einsatzkante im Penningspektrum läßt sich somit ausgezeichnet zur Eichung der Energieskala heranziehen und soll in allen nachfolgenden Penningspektren als Energienullpunkt betrachtet werden. Voraussetzung für eine genaue Festlegung des Nullpunktes ist allerdings ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, was aufgrund der geringen Intensität in diesem Bereich eine lange Meßzeit erforderlich macht. Die auf der Skala angegebenen positiven Energiewerte sind - analog zu UPS - dementsprechend als Bindungsenergien (bezogen auf das Ferminiveau) aufzufassen.

Die Kurven 3, 4 und 5 stellen die Spektren dar, die sich nach schrittweisem Heizen der Probe nach der Belegung mit 1 L NCCN bei 300 K ergeben, wobei die Temperaturen entsprechend der Desorptionsmaxima im TDS gewählt sind. Die Kurve 3 zeigt das Spektrum nach Heizen bis 420 K, so daß der α-Chemisorptionszustand bereits desorbiert ist. Das folgende Spektrum 4 ergibt sich nach weiterem Heizen bis 570 K (Desorption des β_1-Zustands).

Spektrum 5 schließlich wird registriert nach Heizen bis 850 K (Desorption des β_2-Zustands - vollständige Desorption). Parallel mit der sukzessiven Desorption der Zustände verringert sich auch die auf den Penningprozeß zurückzuführende Emission (erkennbar in der 32-fachen Vergrößerung), und das gesamte Spektrum nähert sich in seiner Form dem Spektrum der sauberen Oberfläche (Kurve 5). Der Penningprozeß kann also direkt korreliert werden mit dem Bedeckungsgrad der Probe.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß nach Adsorption von Dizyan auf Pd(100) bei 300 K die beiden möglichen Abregungsprozesse konkurrierend auftreten, wobei aufgrund des unstrukturierten Spektrums darauf geschlossen wird, daß der Mechanismus der Resonanzionisation dominiert. Die Spektren zeigen keine qualitativen Unterschiede zwischen den drei Desorptionszuständen α, β_1 und β_2. Insbesondere beim Vergleich mit den im folgenden diskutierten Penningspektren nach Adsorption bei 100 K der 200 K, wo sich drastische qualitative Unterschiede zur Adsorption bei 300 K ergeben, wird deutlich, daß

bei 300 K-Adsorption ausschließlich dissoziative Chemisorption vorliegt, das heißt, daß alle drei Desorptionszustände α, β_1 und β_2 auf die Rekombination von einzelnen CN-Einheiten zurückzuführen sind.

Als Hilfe zur Diskussion der Resultate sollen die Ergebnisse von CO und NO herangezogen werden, da die drei Spezies CN-, CO und NO+ ein "isoelektronisches Trio" bilden und Ähnlichkeiten im Verhalten (u. a. bei der Adsorption) erwarten lassen. Für die adsorbierten Phasen von CO und NO auf den Metallen der Pt-Gruppe wird aber - im Gegensatz zu CN - eindeutig der Penningprozeß beobachtet (43, 50, 32), wobei sowohl für CO, als auch für NO eine senkrechte Adsorptionsgeometrie vorliegt.

Ein in diesem Zusammenhang interessanter Vergleich bietet sich an mit dem System $Pd(100)/O_2$, bei dem nach Adsorption bei 100 K ein Chemisorptionszustand des undissoziierten O_2 gefunden wurde (siehe Kap. III.3), was zu der Erwartung führte, daß an diesem System der Penningprozeß abläuft. Festgestellt wurde dagegen nur der Mechanismus der Resonanzionisation. Eine Erklärung bietet die flache Adsorptionsgeometrie des O_2-Moleküls an, die mit HREELS-Messungen nachgewiesen wurde (51). Wie bereits in Kapitel III.3 diskutiert wurde, reicht in diesem Fall offensichtlich die rein geometrische Abschirmung des Metallsubstrats durch die ungenügend "dicke" Adsorbatschicht nicht aus, um die Resonanzionisation zu unterdrücken.

Unter Berücksichtigung dieser Resultate von CO, NO und O_2 legen die Ergebnisse für CN den Schluß nahe, daß es in stark geneigter Geometrie oder sogar flach adsorbiert vorliegt, wobei - entgegen Vorstellungen aus der CN-Komplex-Chemie (83) - ein hoher π-Bindungsanteil an der Chemisorptionsbindung wahrscheinlich ist. Darin kann eine Erklärung für die unvollständige Abschirmung des Substrats (siehe Kapitel II.1 und III.3) durch die CN-Spezies gefunden werden, so daß eine merkliche Wechselwirkung der Metastabilen mit dem Metall stattfindet. Unterstützt wird die vorgeschlagene Bindungsgeometrie durch HREELS-Messungen am gleichen System (102). Das hier für che-

misorbiertes CN gefundene dynamische Dipolmoment ist etwa 50-fach geringer, als das von adsorbiertem CO. Aus diesem deutlichen Unterschied wird ebenfalls gefolgert, daß CN weitgehend geneigt adsorbiert ist.

IV.2.2 Adsorption von NCCN bei 100 K

Nach Belegung der Pd(100)-Oberfläche mit NCCN bei 100 K lassen sich mit der Penningelektronen-Spektroskopie verschiedene Bereiche bezüglich des Bedeckungsgrads unterscheiden. Bis zu einer Belegung von etwa 0.5 L zeigen die Spektren keine oder nur wenig Struktur. Zwischen 0.5 und 1 L bilden sich zunehmend Intensitätsmaxima aus, und oberhalb von 1 bis 2 L beginnt die Entwicklung von Strukturen, die auf Mehrfachschichten zurückzuführen sind. Der Übergangsbereich vom strukturschwachen Spektrum (nach 0.4 L) bis zum deutlich strukturierten Verlauf (nach 1 L) ist in der Abbildung 22 dargestellt. Nach Adsorption von 0.4 L sind im Spektrum drei schwache Emissionsmaxima bei 5.8 eV, 6.8 eV und 7.8 eV zu erkennen. Mit zunehmender Belegung ändert sich das Intensitätsverhältnis der Strukturen kontinuierlich. Besonders markant ist dabei die starke Zunahme des Maximums bei 6.8 eV. Für die Struktur bei 7.8 eV ist nicht eindeutig feststellbar, ob ein Intensitätsrückgang mit steigender Belegung stattfindet oder die energetische Lage zwischen dem Sekundärelektronenabfall und dem ausgeprägten 6.8 eV-Maximum eine Identifizierung nicht zuläßt. Das Spektrum nach 1 L weist eine Schulter bei 7.1 eV auf, die charakteristisch ist für die beginnende Entwicklung von Mehrfachschichten.
In der 50-fach vergrößerten Darstellung ist im Bereich der hohen kinetischen Energien deutlich eine Emission festzustellen, wie sie für den ablaufenden Penningprozeß zu erwarten ist. Die Resonanzionisation ist für die dargestellten Spektren aber auch aufgrund der relativ scharfen Strukturen als

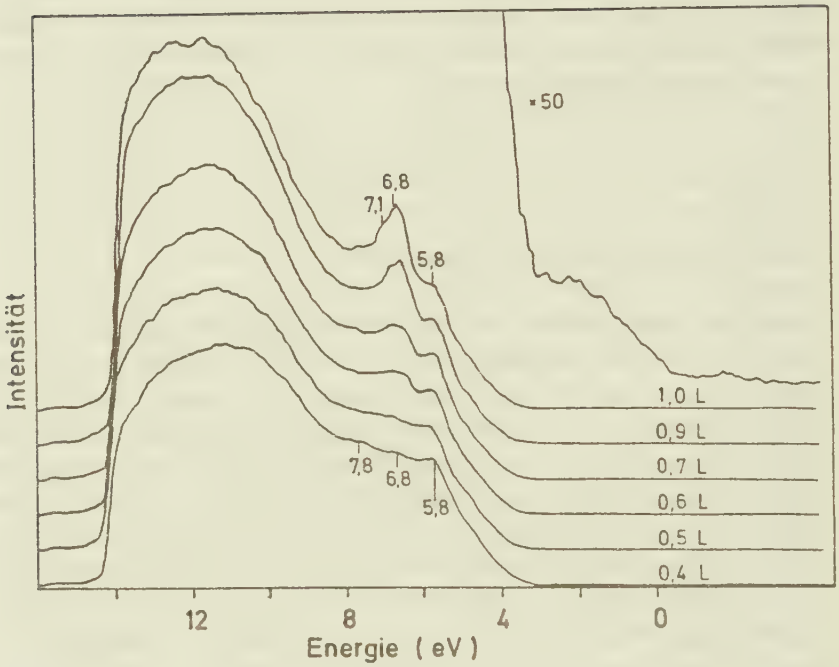


Abb.22 : Penning-Spektren mit zunehmender Belegung mit NCCN bei 100 K

vernachlässigbar anzusehen. Werden bei 100 K größere Mengen NCCN adsorbiert, so bilden sich Multilagen aus (Ergebnis der Desorptionsspektroskopie), was sich im Penningspektrum durch einen mit zunehmender Belegung kontinuierlich anwachsenden Peak oberhalb von 7 eV zeigt, der gleichzeitig mit fortschreitender Belegung einen Shift zu höheren Energien ausführt. Dieser Shift als Funktion der Bedeckung wird interpretiert als Änderung des Relaxationsshifts (104, 105) mit zunehmendem Multilagenwachstum. Anhand der Abbildung 23 kann dieser bedeckungsabhängige Shift gut verfolgt werden, wobei hier allerdings die entgegengesetzte Entwicklung dargestellt

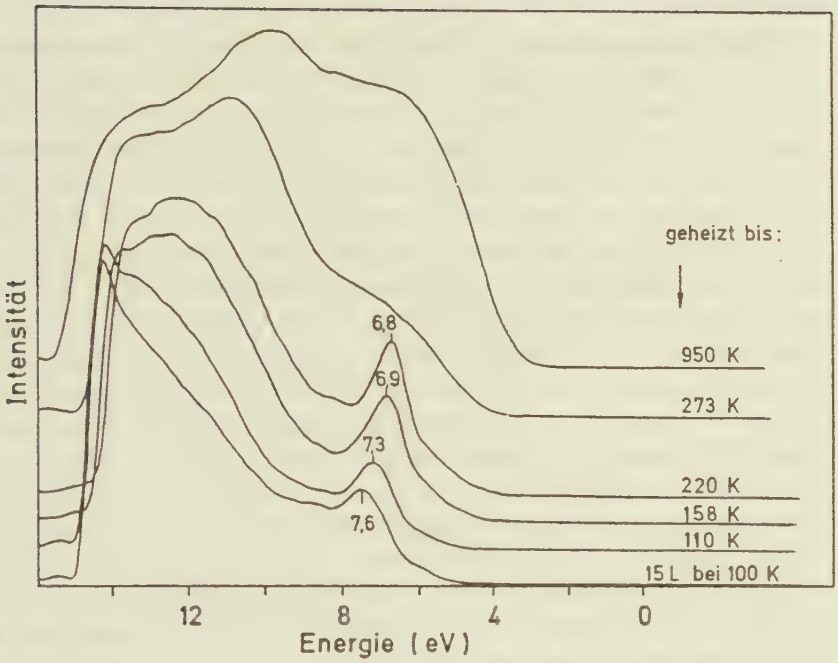


Abb.23 : Penning-Spektren nach Adsorption von 15 L NCCN bei 100 K (auf Pd(100)) und anschließendem schrittweisen Heizen bis zu den angegebenen Temperaturen

ist, das heißt ausgehend von einer hohen Bedeckung wird eine schrittweise Desorption durchgeführt. Die Möglichkeit, diesen Shift in beiden Richtungen - sowohl von niedriger zu hoher Bedeckung, als auch umgekehrt - zu verfolgen, zeigt die Reversibilität des Prozesses.

Die untere Kurve der Abbildung 23 stellt das Penningspektrum dar nach einer Belegung von 15 L NCCN bei 100 K. Neben dem deutlichen Maximum bei 7.6 eV werden nur schwache Strukturen im Bereich von 9 und 6 eV festgestellt. Nach sukzessiver Desorption ergeben sich die übrigen Spektren, wobei die Probe

vorher jeweils bis zu den angegebenen Temperaturen geheizt worden ist.
In Übereinstimmung mit den Resultaten der Desorptionsspektroskopie findet eine deutliche Veränderung bei 110 K statt (Desorption der Multilagen), die sich in einem Shift von 7.6 eV nach 7.3 eV äußert. Oberhalb von 110 K wird ein weiterer Shift nach 6.9 eV beobachtet, nachdem die Probe bis 158 K geheizt worden ist (Desorption des schwach gebundenen Zustands bei 132 K). Erneutes Heizen bis 220 K bewirkt keine auffällige Veränderung mehr; der geringe Shift nach 6.8 eV und die schmalere Form des Peaks können im wesentlichen auf eine besser geordnete Chemisorptionslage zurückgeführt werden. Erst das Heizen bis 273 K (Desorption des molekular gebundenen Dizyans bei 247 K) läßt das starke Emissionsmaximum verschwinden und führt zu einem Spektrum, wie es sich auch nach Adsorption bei Raumtemperatur ergibt. Weiteres Heizen bis 950 K schließlich führt zu dem Spektrum der reinen Pd-Oberfläche.
Eine deutliche Demonstration für das Auftreten einer echten Kondensation findet sich in dem Penningspektrum nach 130 L bei 100 K (Abbildung 24). Gegenüber dem unteren Spektrum der Abbildung 23 ist hier eine Verschiebung der Strukturen zu noch höheren Bindungsenergien festzustellen, was auf eine Reduktion des Relaxationsshifts zurückzuführen sein könnte. Neben dem Peak bei 8.1 eV zeigt das Spektrum eine zusätzliche breitere Struktur bei 9.1 eV, die in dem 5-fach vergrößerten Teil des Spektrums noch besser zu erkennen ist. Wegen der - hinsichtlich der elektronischen Struktur - zu erwartenden Ähnlichkeit der Mehrfachschichten (van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen) mit den freien NCCN-Molekülen, soll das Multilagen-Penningspektrum (Abbildung 24) mit dem Gasphasen-Penningspektrum des Dizyans verglichen werden. In der Abbildung 25 ist ein derartiges Gasphasenspektrum dargestellt, wobei zu beachten ist, daß in dieser übernommenen Abbildung (nach 26) die Energie-Achse gegenüber den bisher vorgestellten Spektren umgedreht ist (die angegebenen Energiewerte der Abb.25 beziehen sich auf die kinetische Energie der Elektronen).

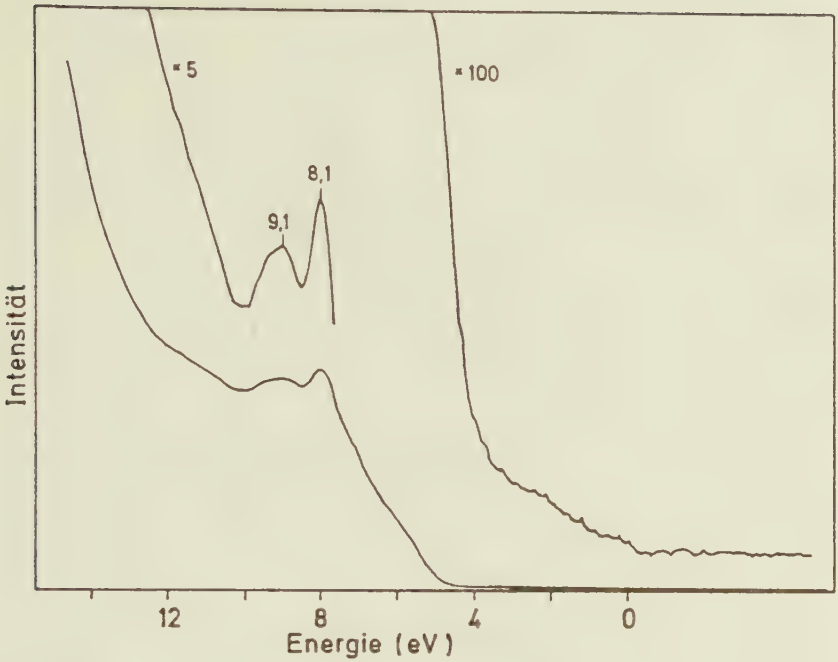


Abb.24 : Penning-Spektrum nach Adsorption von 130 L NCCN bei 100 K (Multilagen) auf Pd(100)

Sowohl die Reihenfolge der Orbitale, als auch der energetische Abstand zwischen den Strukturen stimmen gut mit dem unten in der Abbildung 25 dargestellten Photoelektronenspektrum von NCCN sowie mit UPS-Messungen von Turner und Mitarbeitern (53) überein. Aus den gemessenen Gasphasen-Photoelektronenspektren (53) ergeben sich folgende Bindungsenergien für die vier höchsten besetzten Orbitale :

$1\pi_u$ - 15.62 eV
$4\sigma_u$ - 14.84 eV
$5\sigma_g$ - 14.49 eV
$1\pi_g$ - 13.50 eV

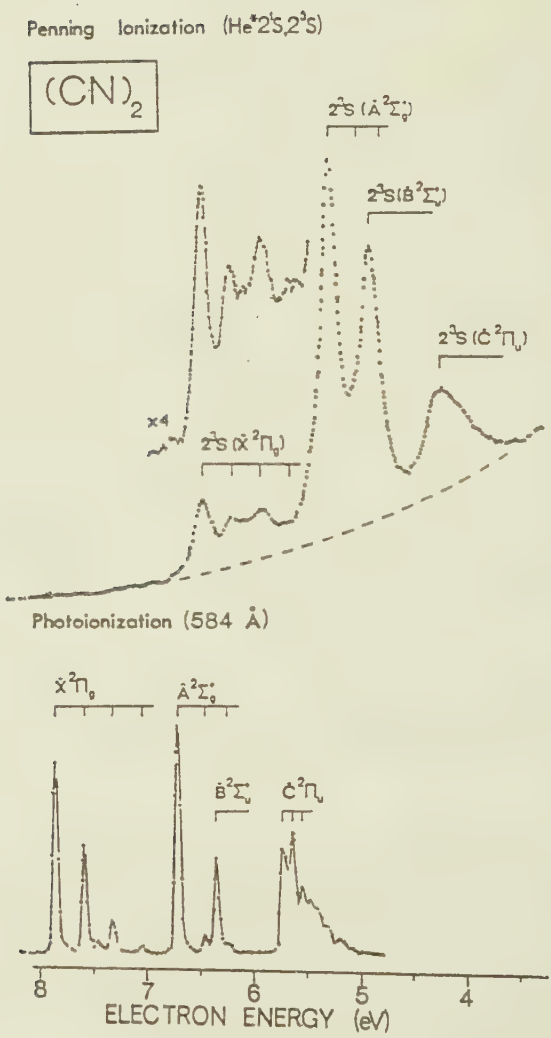


Abb.25 : Elektronenspektren von NCCN in der Gasphase (übernommen von 26), oben: Penning-Spektrum (He*-Tripletts), unten: Photoelektronenspektrum (hv=21.2 eV)

Auffällig im Penning-Spektrum der Abb. 25 ist der hohe Wirkungsquersohnitt der σ-Orbitale (insbesondere 5σ), wogegen die π-Orbitale eine wesentlich geringere Intensität aufweisen. Für das 1π-Orbital wird eine relativ schwache und verbreiterte Struktur gefunden.

Bei der Zuordnung der beiden Strukturen im Multilagenspektrum (Abb.24) zu den Molekülorbitalen des NCCN existieren offensichtlich nur zwei Möglichkeiten, wenn davon ausgegangen wird, daß die beiden σ-Orbitale wegen des geringen energetischen Abstandes untereinander nicht getrennt werden können. Von den drei zu erwartenden Strukturen lassen sich im Spektrum (Abb.24) nur zwei deutlich erkennen. Die "fehlende" Struktur liegt dementsprechend bei einer höheren oder niedrigeren Bindungsenergie als die beiden nachgewiesenen Peaks. Da die Wechselwirkung der NCCN-Moleküle untereinander bzw. zum Substrat relativ schwach ist bei der Kondensation, wird eine - gegenüber der Gasphase - unveränderte energetische Reihenfolge der Orbitale angenommen. Ein Vergleich der beiden Penningspektren der Abbildungen 24 und 25 legt es nahe, den 9.1 eV-Peak im Multilagenspektrum (Abb. 24) dem $1\pi_u$-Orbital zuzuordnen. Diese Struktur (in Abb. 24) ist - analog zur $1\pi_u$-Gasphasenstruktur - gegenüber der Emission aus den σ-Orbitalen schwächer und breiter, was die Zuordnung unterstützt. Die andere mögliche Zuordnung - 9.1 eV-Peak als Überlagerung von 5σ- und 4σ-Orbital - führt zu einem deutlichen Widerspruch zu dem Gasphasenspektrum (Abb. 25), da in diesem Fall die intensive und schmale 8.1 eV-Struktur (Abb. 24) auf das $1\pi_g$-Orbital zurückgeführt werden müßte. Dieses Orbital führt im Gasphasenspektrum aber zu einer sehr schwachen und verbreiterten Emission. Dementsprechend sollte der 8.1 eV-Peak auf die überlagerte Emission des 5σ- und des 4σ-Orbitals zurückzuführen sein. Das im Gasphasenspektrum etwas schwächere 4σ-Orbital liegt energetisch nur 0.35 eV tiefer als das 5σ-Orbital. Obwohl dieser geringe energetische Abstand etwa so groß ist wie die Auflösung des Elektronenanalysators, stellt sich die Frage, weshalb nicht zumindest eine leichte Verbreiterung des 8.1 eV-Peaks festzustellen ist. Eine Struktur, die sich mit

dem auch in der Gasphase nur schwach emittierenden $1\pi_g$-Orbital in Verbindung bringen läßt, wird lediglich andeutungsweise in einer kleinen Schulter des 8.1 eV-Peaks auf der Seite zu niedrigeren Bindungsenergien beobachtet.

Wird - ausgehend von der Situation in Abbildung 24 - eine sukzessive Desorption der Multilagen durchgeführt, so ergibt sich die in der Abbildung 25 dargestellte Folge von Penningspektren.

Die Untersuchung von Multilagen erwies sich als relativ schwierig, da insbesondere bei der Photoelektronenspektroskopie nach einer gewissen Zeit Aufladungseffekte der dreidimen-

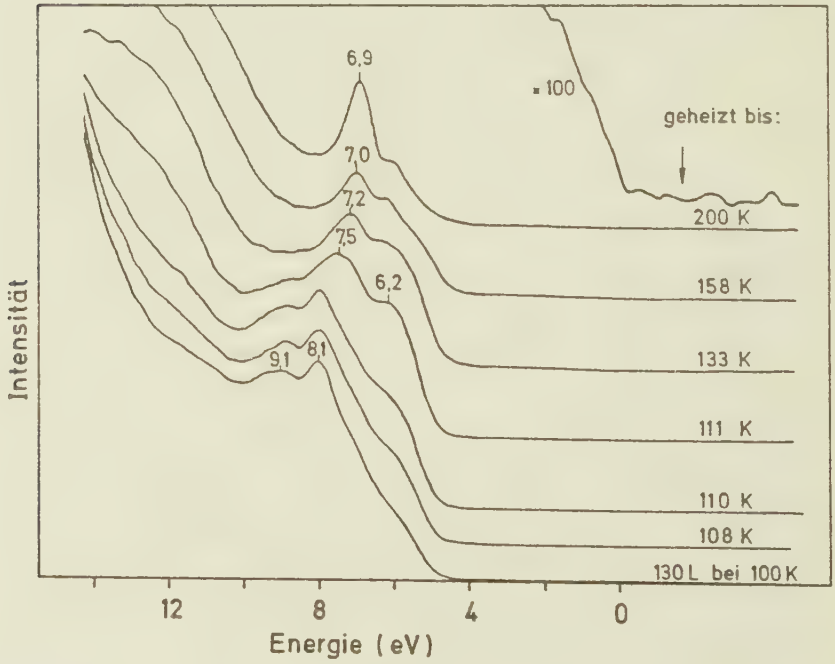


Abb.26 : Penning-Spektren nach 130 L NCCN bei 100 K (wie Abb. 24) und anschließender schrittweiser Desorption bis zu den angegebenen Temperaturen

sionalen NCCN-Schicht (Isolator) feststellbar waren. Zudem konnte eine geringfügige, ungeordnete Readsorption während der Abkühlphase nach schrittweisem Desorbieren nicht vermieden werden, da beim Heizen der Probe die Desorption vom Probenträger (ebenfalls mit Multilagen versehen) zu einem starken Anstieg des NCCN-Partaildruckes in der Kammer führte. Eine mögliche Aufladung sollte allerdings keinen Einfluß haben auf die Reihenfolge und den energetischen Abstand der Strukturen untereinander. Aus den angeführten Gründen wurde eine detallierte Untersuchung von Multilagen aber nicht weiter verfolgt. Die Sequenz der Spektren in Abbildung 26 soll deshalb lediglich den Shift des 8.1 eV-Peak nach 6.9 eV demonstrieren, wobei wieder oberhalb von 110 K ein deutlicher Sprung nach 7.6 eV festgestellt wird. Der Übergang von der Gasphase über die kondendensierten Schichten zur reinen Chemisorptionsphase läßt es sinnvoll erscheinen, den intensiven Peak bei 6.8 eV (6.9 eV) der Überlagerung des $5\sigma_g$- und des $4\sigma_u$-Orbitals zuzuordnen.

Die Untersuchung der reinen Chemisorptionslage erfordert eine Unterdrückung des Mehrschichtenwachstums, was entweder erreicht wird durch die Desorption der höheren Lagen (nach Belegung bei 100 K) oder durch eine höher gewählte Adsorptionstemperatur. Letzteres hat den Vorteil, daß neben einer etwas höheren Bedeckung auch ein größeres Maß an Ordnung in der Chemisorptionslage erzielt wird (UPS- und LEED-Resultate) gegenüber dem ersten Fall (100 K-Adsorption). Die Kurve 1 in der Abbildung 27 stellt ein Penningspektrum dar, welches sich nach Adsorption von 2 L bei 200 K ergibt. Neben dem sehr intensiven und schmalen Peak bei 6.8 eV (Halbwertsbreite 0.8 eV) wird nur eine schwache Struktur unterhalb von 6 eV sichtbar. Die weiteren Spektren sind aufgenommen nach schrittweiser Desorption des molekular gebundenen Dizyans. Im Desorptionsspektrum der Abbildung 18 entspricht dies dem Zustand bei 247 K; in der Abbildung 19 entsprechend dem durch die höhere Heizrate nach 280 K verschobenen Desorptionsmaximum. Deutlich erkennbar ist in den Penningspektren der Abb. 27 der

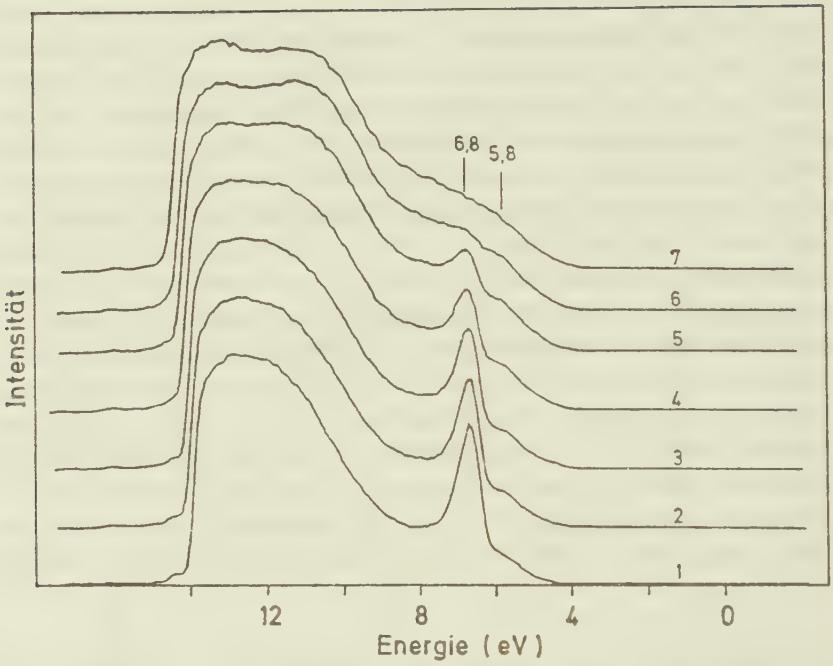


Abb.27 : Penning-Spektren nach Adsorption von 2 L NCCN bei 200 K (1) und anschließender schrittweiser Desorption: 2: 235 K, 3: 240 K, 4: 247 K, 5: 252 K, 6: 255 K, 7: 258 K

drastische Intensitätsrückgang des 6.8 eV-Peak in der Nähe des Desorptionsmaximums (247 K). Gleichzeitig ist das schwache Emissionsmaximum bei 5.8 eV etwas besser zu erkennen, bevor mit der vollständigen Desorption des 247 K-Zustands auch beide Strukturen (bei 5.8 und 6.8 eV) verschwunden sind (Kurve 7). Dieses Spektrum entspricht wieder dem Penningspektrum bei Raumtemperaturadsorption.

Nach einer Belegung von 0.4 L bei 200 K ist das Penningspektrum weitgehend identisch mit dem unteren Spektrum der Abbildung 22 , das heißt, daß drei schwache Emissionsmaxima bei

5.8, 6.8 und 7.8 eV gefunden werden. Für kleine Bedeckungen - bevor ein erkennbares Multilagenwachstum einsetzt - besteht demnach kein Unterschied zwischen der Adsorption bei 100 K und bei 200 K.

Entsprechend den Ausführungen in Kapitel II.1 kann aus der Breite der Elektronenspektren die durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche verursachte Absenkung der Anregungsenergie der Metastabilen berechnet werden. Die dazu notwendigen Werte für die Austrittsarbeit ϕ wurden den Photoelektronenspektren entnommen, die eine Bestimmung allerdings nur mit einer Genauigkeit von 0.1 eV zuließen. Gegenüber der reinen Pd(100)-Oberfläche, für die eine Austrittsarbeit von etwa 5.5 eV gefunden wird, bleibt ϕ nach Adsorption von 0.5 L bei 100 K unverändert, nach Adsorption von 15 L bei 100 K dagegen erniedrigt sich ϕ um etwa 0.4 eV, wogegen sich eine Erhöhung von ϕ um 0.3 eV ergibt nach Sättigungsbelegung bei 200 K. Sowohl bei kleinen (0.5 L bei 100 K), als auch bei höheren Bedeckungen (15 L bei 100 K), als auch bei der gesättigten Chemisorptionslage (bei 200 K) ergibt sich eine Absenkung der Anregungsenergie der Metastabilen von 0.8 eV (+/- 0.1 eV).

Zusammenfassend wird für die Chemisorptionslage festgestellt, daß zwei deutlich unterscheidbare Bereiche bezüglich der Bedeckung existieren. Bei geringer Belegung (0.5 L bei 100 K bzw. 200 K) werden drei schwache Strukturen im Penningspektrum beobachtet. In der gesättigten Chemisorptionslage (200 K) dagegen dominiert ein Peak (6.8 eV). Dieser bemerkenswerte Unterschied zwischen niedrigen und höheren Bedeckungen findet eine Analogie in den Desorptionsspektren, wo bis zu einer Belegung von 0.5 L keine Desorption von NCCN nachgewiesen wird. Daraus ergibt sich die Frage nach einer möglichen Dissoziation oder Reaktion der Moleküle bei kleinen Bedeckungen. Eine Reaktion kann aufgrund des geringen Restgasdruckes und der niedrigen Temperatur (100 K) ausgeschlossen werden. Messungen mit HREELS (102) weisen auch bei kleinen Bedeckungen (nach Ads. bei 100 K) eindeutig die C-C-Schwingung nach, so daß auch eine Dissoziation nicht wahrscheinlich ist.

Das Penningspektrum nach 0.5 L NCCN bei 100 K zeigt drei

schwache Strukturen, von denen sich zumindest zwei ohne einen energetischen Shift ebenfalls im Spektrum der gesättigten Chemisorptionslage wiederfinden lassen, was zusätzlich gegen eine Dissoziation der Moleküle spricht. Die Tatsache, daß von kleinen Bedeckungen an bis zur gesättigten Monolage kein Shift der Strukturen beobachtet wird, und erst mit der Entwicklung von Mehrfachschichten eine kontinuierliche Verschiebung einsetzt, erleichtert die Zuordnung der Emissionsmaxima zu den Orbitalen des Dizyans. Über den Vergleich des Multilagenspektrums mit dem Spektrum der Gasphase ist der 6.8 eV-Peak bereits der Überlagerung des $5\sigma_g$- und des $4\sigma_u$-Orbitals zugeordnet worden. Entsprechend der energetischen Reihenfolge ist die Emission bei 5.8 eV auf das $1\pi_g$-Orbital zurückzuführen, die Emission bei 7.8 eV auf das $1\pi_u$-Orbital. Offen bleibt die Frage, warum die beiden σ-Orbitale nicht separiert werden können bzw. zu einer erkennbaren Verbreiterung des entsprechenden Emissionsmaximums führen. Da das Gasphasenspektrum von NCCN für beide σ-Orbitale eine relativ starke Intensität (Abb. 25) zeigt, sollte bei einer Auflösung des Elektronenanalysators von 0.3 eV zumindest eine Verbreiterung der Emissionsstruktur beobachtbar sein, die den (in der Gasphase 0.35 eV separierten) σ-Orbitalen zuzuordnen wäre. Eine mögliche Ursache könnte in einem durch die Adsorption und die dadurch verursachte Wechselwirkung zum Substrat oder der Moleküle untereinander drastisch verminderten Wirkungsquerschnitt für eines der σ-Orbitale liegen. Für diese These konnte aber kein plausibles Argument gefunden werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß sich der energetische Abstand zwischen den σ-Orbitalen unter dem Einfluß der Adsorption reduziert. Das soll im folgenden kurz erläutert werden. Das lineare Dizyan-Molekül (Symmetriegruppe $D_{\infty h}$) wird aus zwei CN-Einheiten gebildet, die durch eine σ-Bindung über die C-Atome verbunden sind. Die $4\sigma_u$- und $5\sigma_g$-Orbitale des kompletten NCCN-Moleküls entstehen aus den antibindenden und den bindenden Kombinationen der N-"lone-pair"-Orbitale der einzelnen CN-Einheiten (86). In der adsorbierten Phase reduziert sich die Symmetrie gegenüber der Gasphase, was mögli-

oberweise dazu führt, daß sich der energetische Abstand zwischen den σ-Orbitalen verringert in Richtung auf die entarteten N-"lone-pair"-Orbitale.

Die drastische Veränderung der Penningspektren beim Übergang von kleinen zu höheren Bedeckungen ist offensichtlich auch nicht zu erklären mit einem sich deutlich unterscheidenden neuen Chemisorptionszustand. HREELS-Messungen (102) zeigen nämlich, daß die verschiedenen Schwingungsfrequenzen der adsorbierten Moleküle sowohl für kleine, als auch für höhere Bedeckungen nur wenig gegenüber der Gasphase verschoben sind, was zu der Interpretation führt, daß die bei 100 K adsorbierten Moleküle durch die (schwache) Bindung zur Oberfläche nur geringfügig beeinflußt werden. Unterstützt wird diese Interpretation auch durch den konstanten energetischen Abstand zwischen den Strukturen (1 eV), wenn das Spektrum nach 0.5 L mit dem Spektrum der Gasphase verglichen wird.
Die Ursache für die starken Veränderungen der Penningspektren beim Übergang von kleinen Bedeckungen zur gesättigten Chemisorptionslage kann aber mit einer Änderung der Adsorptionsgeometrie erklärt werden, da gerade die Penning-Spektroskopie wegen ihrer außerordentlichen Oberflächenempfindlichkeit sehr sensibel auf derartige Änderungen reagiert. Dabei haben auch die Größe und Gestalt der verschiedenen Orbitale eines untersuchten Systems einen entscheidenden Einfluß auf die Wechselwirkung mit den Metastabilen. Ausschlaggebend für die Stärke der Wechselwirkung (und damit der Emissionsintensität) ist insbesondere der Überlapp des 1s-Orbitals (vom metastabilen He*) mit den verschiedenen Orbitalen des zu untersuchenden Systems. In diesem Zusammenhang muß auch die relative Orientierung der Moleküle zu dem einfallenden He*-Strahl berücksichtigt werden. Bei der Gasphasen-Penning-Spektroskopie liegen nichtorientierte Moleküle oder Atome vor, so daß diese Targets (im eigenen Ruhesystem) - statistisch betrachtet - aus allen Richtungen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit von den Metastabilen getroffen werden. Deutlich verändert ist die Situation dagegen bei orientierten Molekülen, was z.B. in ei-

ner Adsorbatschicht realisiert sein kann. In diesem Fall ist eine Richtung der Moleküle bzw. der Molekülachse bezüglich des einfallenden He*-Strahls ausgezeichnet, so daß eine Wechselwirkung der Metastabilen bevorzugt mit dem "Teil" des Moleküls bzw. mit dem Orbital (den Orbitalen) stattfindet, welches - rein geometrisch - den Strahl zuerst "sieht". Da bei geringer Belegung (0.5 L bei 100 K bzw. 200 K) drei schwache Strukturen im Penningspektrum beobachtet werden, sollte in diesem Fall ein etwa gleichgroßer Überlapp des He*-1s-Orbitals mit den verschiedenen NCCN-Orbitalen stattfinden. Bei der gesättigten Chemisorptionslage (bei 200 K) dagegen findet eine Wechselwirkung fast ausschließlich mit den σ-Orbitalen statt. Diese deutliche belegungsabhängige Änderung läßt sich offensichtlich mit unterschiedlichen Orientierungen der adsorbierten NCCN-Moleküle erklären. Dazu sind in der Abbildung 28 Kontour-Plots der vier höchsten besetzten Molekülorbitale von NCCN dargestellt. Die Kontourlinien, die hier einen Wert von 0.1 atomaren Einheiten repräsentieren, vermitteln ein anschauliches Bild der Wellenfunktionen. Die vier Atomkerne des linearen Moleküls sind gekennzeichnet durch ausgefüllte Kreise (C-Atome) und durch offene Kreise (N-Atome).
Unter der Annahme flach adsorbierter Moleküle (Achse parallel zur Oberfläche) wird - unter Berücksichtigung der Orbitalstrukturen (Abb. 28) - eine mehr oder weniger gleichstarke Beteiligung aller Orbitale bei der Wechselwirkung mit den Metastabilen erwartet, bei einer senkrechten Orientierung (bzw. bei schräg herausstehenden Molekülen) dagegen sollten die σ-Orbitale bei der Wechselwirkung deutlich bevorzugt werden.
Mit dieser Modellvorstellung sollen die Resultate folgendermaßen interpretiert werden: Bei kleinen Belegungen bis etwa 0.5 L findet eine Chemisorption in einer flachen Konfiguration statt (Moleküle parallel zur Oberfläche), wobei für die Bindung zur Oberfläche ein hoher π-Anteil angenommen werden muß. In der gesättigten Chemisorptionslage andererseits ist die Molekülachse nicht mehr parallel zur Oberfläche orientiert, sondern weist zumindest einen kleinen Neigungswinkel auf. Aufgrund der gewonnenen Resultate kann allerdings keine

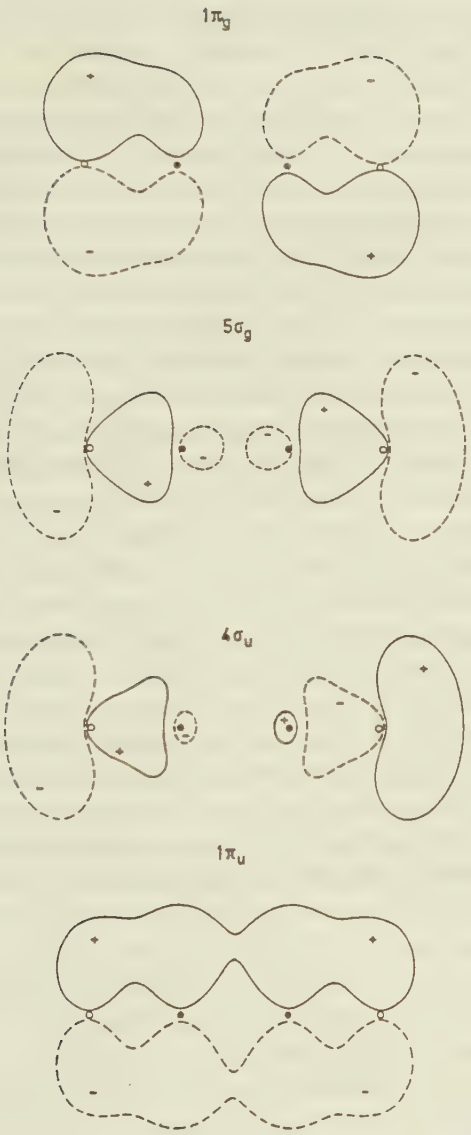


Abb.28 : Kontour-Plots für die Wellenfunktionen der angegebenen NCCN-Orbitale (nach Berechnungen von H. Conrad mit Parametern nach 73)

Aussage darüber gemacht werden, ob in der gesättigten Chemisorptionslage zwei verschieden adsorbierte Spezies nebeneinander vorliegen, oder ob ein Phasenübergang mit zunehmender Bedeckung stattfindet, bei dem auch die zunächst flach adsorbierten Moleküle in eine geneigte Konfiguration übergehen. Eine Unterstützung dieses Modells von zwei verschiedenen Chemisorptionskonfigurationen findet sich in der Kristallstruktur von festem NCCN (79), wo benachbarte Moleküle jeweils einen Winkel von 30 bis 60 Grad bilden, abhängig von der gewählten Bezugsachse. Wenn der Übergang von einer Monolage zur dreidimensionalen Struktur dieses Kristalls betrachtet wird, so ist die Annahme sinnvoll, daß nach Sättigung einer Lage von flach adsorbierten Molekülen eine mehr oder weniger aufgerichtete zweite Spezies in derselben oder einer nächsten Lage entsteht, wobei die Winkel zwischen den Molekülen der beiden Spezies aufgrund der Wechselwirkung zum Substrat vermutlich noch nicht mit den entsprechenden Winkeln der Volumenstruktur übereinstimmen. Die Kristallstruktur soll deshalb auch nur einen ergänzenden qualitativen Hinweis geben.
Messungen mit HREELS (102) am System Pd(100)/NCCN geben eine weitere Unterstützung dieses Bildes. Wegen der bei kleinen Bedeckungen nicht nachweisbaren Streckschwingung wurde hier ebenfalls auf liegend adsorbierte Moleküle geschlossen. Die gesättigte Chemisorptionslage dagegen zeigte die entsprechende Streckschwingung, was in Übereinstimmung mit den Resultaten der Penning-Spektroskopie mit einer geänderten Orientierung der Moleküle interpretiert wurde.

IV.3. Ergebnisse der UV-Photoelektronen-Spektroskopie

IV.3.1 Adsorption von NCCN bei 300 K

Die im folgenden diskutierten Photoelektronenspektren wurden alle mit He I-Licht (21.2 eV) aufgenommen. Sofern im Einzelfall nichts anderes vermerkt ist, sind die Elektronen in normaler Emission registriert worden bei einem Einfallswinkel von 70 Grad (zur Oberflächennormalen).
Die Abbildung 29 stellt Photoelektronenspektren dar nach Adsorption von 5 L NCCN bei 300 K und anschließender schrittweiser Desorption der drei Zustände α , β_1 und β_2 (siehe Abb. 15). Diese Folge von Spektren ist vergleichbar mit den unter denselben Bedingungen aufgenommenen Penning-Spektren der Abbildung 21. Das untere Spektrum (Abb. 29) nach Adsorption bei 300 K zeigt eine breite Struktur bei einer Bindungsenergie von 5.5 eV. Nach Desorption des α-Zustands (Heizen bis 420 K) flacht diese Struktur an der linken Flanke etwas ab und läßt durch die asymmetrische Form die Deutung zu, daß sie sich zumindest aus zwei nicht vollständig auflösbaren Einzelstrukturen zusammensetzt. Wird anschließend außerdem der β_1-Zustand desorbiert, so nimmt die Intensität deutlicher ab, wobei insbesondere die linke Flanke weitgehend verschwindet. Die gesamte Struktur wird dadurch etwas schmaler. Nach vollständiger Desorption erhält man das Spektrum der reinen Pd(100)-Oberfläche.
Die Ergebnisse der Desorptions- und der Penning-Spektroskopie haben gezeigt, daß nach Adsorption bei 300 K ausschließlich dissoziiertes Dizyan chemisorbiert ist. Die adsorbatinduzierten Strukturen der Spektren in Abbildung 29 sind dementsprechend auf einzelne CN-Gruppen zurückzuführen. Da CN selbst nur als Anion (CN^-) vorkommt, lassen sich keine (elektronenspektroskopischen) Untersuchungen (in der Gasphase) an dieser Spezies durchführen, so daß keine direkte Vergleichsmöglichkeit zu adsorbiertem CN besteht. Bei älteren UPS-Messungen am System Pt(100)/Dizyan (nach Adsorption bei 300 K) (86,87)

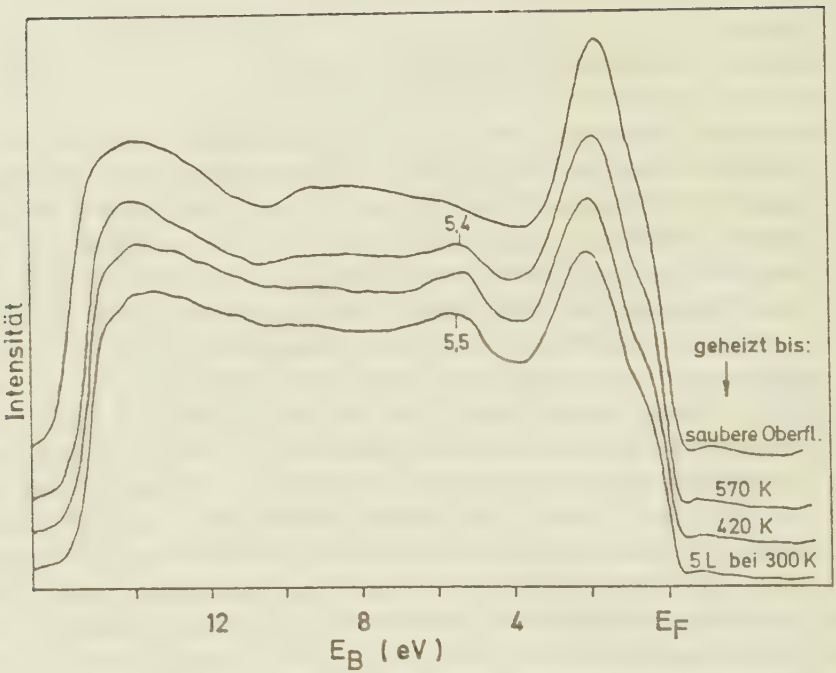


Abb.29 : UV-Photoelektronenspektren nach Adsorption von 5 L NCCN bei 300 K und anschließender schrittweiser Desorption

wurden deshalb Gasphasenspektren von HCN herangezogen, um die dort bei 6 eV gefundene Emissionsstruktur zu interpretieren. Sie wurde auf eine Überlagerung von 1π- und 5σ-Orbital zurückgeführt. Dabei lag dieser Interpretation die Annahme zugrunde, daß sich in der chemisorbierten Phase die elektronischen Strukturen von NCCN und CN nicht wesentlich unterscheiden (die Desorption des α-Zustandes, welcher - im Gegensatz zu den β-Zuständen - als rein molekularer Zustand gedeutet wurde, hatte keinen deutlichen Einfluß auf das UP-Spektrum). Diese Deutung erübrigt sich, wenn die in dieser Arbeit gefun-

denen Ergebnisse berücksichtigt werden, daß bei Raumtemperatur ausschließlich adsorbiertes CN vorliegt.

Eine wertvolle Hilfe für die Interpretation ist durch photoelektronenspektroskopische Messungen an der (001)-Fläche des Ionenkristalls NaCN gegeben (103). Die CN-Gruppen liegen hier als Anionen vor und bilden ein Untergitter im Kristall. Für den NaCN-Kristall bei Raum-Temperatur wird von den Autoren angenommen, daß er in Bezug auf die weitgehende Rotationsbeweglichkeit der CN-Ionen in gewissem Umfang einem "kondensierten (CN^-)-Gas" entspricht. Die drei äußeren Valenzniveaus - in der Reihenfolge von geringer zu höherer Bindungsenergie - sind das 5σ-, das 1π- und das 4σ-Orbital. Zwischen dem 5σ- und dem 1π-Orbital wurde von den Autoren eine Energieseparation von 1.3 eV gemessen, zwischen 1π- und 4σ-Orbital 2.0 eV. Es stellt sich die Frage, wie weit die Ergebnisse für das CN-Ion (im NaCN-Kristall) auf das adsorbierte CN übertragbar sind. Obwohl das adsorbierte CN vermutlich nicht in rein ionischer Form vorliegt, sollte es aufgrund der großen Elektronenaffinität (3.82 eV - (80)) zumindest eine hohe elektrische Teilladung aufweisen. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß sich die Austrittsarbeit bei der Adsorption um 0.3 eV erhöht.

Das untere Spektrum in Abb. 29 legt es nahe, die breite Struktur bei 5.5 eV der Überlagerung der σ-Niveaus und des 1π-Niveaus zuzuordnen, wobei sich die Separation zwischen den Strukturen gegenüber dem CN^- im NaCN verringert haben muß. Das adsorbierte CN liegt damit bezüglich der elektronischen Struktur möglicherweise zwischen dem (CN^-)-Ion und dem HCN in der Gasphase (53), wo das 5σ- und das 1π-Orbital beide eng benachbart zusammenliegen. Das 4σ-Orbital dagegen liegt - hervorgerufen durch die Bindung zum H-Atom - bei einer 6 eV höheren Bindungsenergie.

Die Ergebnisse der Penning-Spektroskopie lassen es sinnvoll erscheinen, eine flache oder zumindest stark geneigte Adsorptionsgeometrie mit hohem π-Bindungsanteil für das CN anzunehmen. Daraus sollte eine Beeinflussung des 1π-Orbitals resultieren, die sowohl in der energetischen Lage (chemische Ver-

schiebung zu höheren Bindungsenergien), als auch in der Intensität der Elektronenemission zum Ausdruck kommen kann. Mit dem ersten Schritt der Desorption (Abb. 29) ist der am schwächsten gebundene Zustand (α) nicht mehr vorhanden, was im Photoelektronenspektrum zu einer Asymmetrie der Emissionsstruktur führt (Abnahme der Intensität an der linken Flanke und evtl. ein geringfügiger Shift der linken Teilstruktur zu höheren Bindungsenergien). Mit der Desorption des β_1-Zustands ist bereits ein weitgehendes Verschwinden der linken Flanke der Struktur des Elektronenspektrums zu beobachten. Wegen der Korrelation der verschiedenen Chemisorptionszustände mit der linken Teilstruktur im Photoelektronenspektrum ist diese Emission möglicherweise auf das Orbital zurückzuführen, welches maßgeblich an der Bindung zur Oberfläche beteiligt ist. Eine genaue Zuordnung der Orbitale (4σ und 5σ sowie 1π) zu den Strukturen läßt sich aufgrund der vorhandenen Ergebnisse nicht durchführen, da eine Emission aus allen drei Orbitalen im Bereich der 5.5 eV-Struktur möglich ist, wobei auch eine Änderung der energetischen Reihenfolge der Orbitale gegenüber dem CN^- im NaCN denkbar ist.
Andere Autoren finden auf Pt(100) (86,87), auf Cu(110) (95) sowie auf Ru(100) (99) nach Adsorption von NCCN bei 300 K UP-Spektren, die gut übereinstimmen mit denjenigen, die in dieser Arbeit gemessen werden. Die Photoelektronenspektren sind dementsprechend offensichtlich charakteristisch für das adsorbierte CN und - zumindest im Fall der hier aufgeführten Metalloberflächen - weitgehend unabhängig vom Substrat. In diesem Zusammenhang ist die Interpretation von Outka und Mitarbeitern (95) überraschend, daß CN auf der Cu(110)-Oberfläche - analog zu CO auf Übergangsmetallen - in senkrechter Konfiguration adsorbiert. Neben dem Hinweis, daß eine π-Bindung von CN zu Übergangsmetallen noch nie beobachtet worden ist, wird als Argument von den Autoren angeführt, daß bei flacher Adsorptionsgeometrie ein energetisches Aufspalten der beiden senkrecht zueinander orientierten Komponenten des 1π-Orbitals zu erwarten sei. Gleichzeitig räumen die Autoren aber ein, daß es auch Systeme gibt, bei denen kein entspre-

chendes Aufspalten beobachtet werden konnte. Unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse an Pd(100) scheint die Annahme von senkrecht gebundenem CN jedoch etwas fragwürdig zu sein.

IV.3.2 Adsorption von NCCN bei 100 K

Genau wie im Fall der Penning-Spektroskopie lassen sich auch mit der Photoelektronenspektroskopie verschiedene Bereiche bezüglich der Bedeckung unterscheiden. Für kleine Belegungen

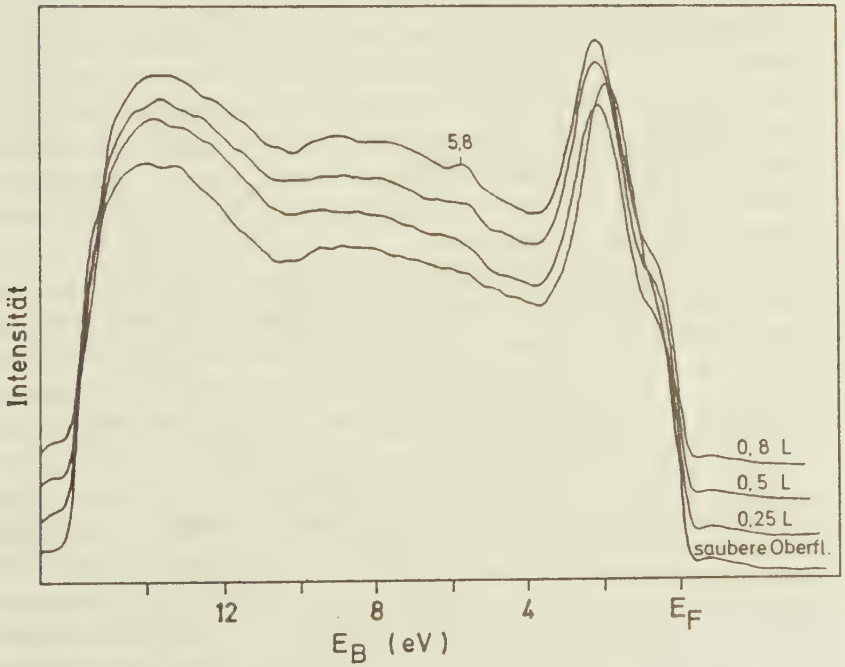


Abb.30 : UV-Photoelektronenspektren nach geringen Belegungen von NCCN bei 100 K

unter 0.5 L werden praktisch keine oder nur sehr schwache Strukturen festgestellt, oberhalb von 1 L dagegen bilden sich deutliche Maxima aus, die durch Multilagen verursacht werden, und zwischen 0.5 und 1 L ist ein Übergangsbereich zu beobachten. Nach Adsorption geringer Mengen NCCN bei 100 K ergeben sich die in Abbildung 30 dargestellten Photoelektronenspektren. Das Spektrum nach 0.25 L zeigt zunächst nur eine schwache, breite Struktur im Bereich um 6 eV, die sich mit zunehmender Bedeckung verstärkt und nach 0.8 L zu einem deutlichen Peak entwickelt. Bei oberflächlicher Betrachtung weisen die Spektren Ähnlichkeit mit den Spektren nach Belegung bei 300 K auf. Geringfügige Unterschiede sind jedoch festzustellen einerseits in einer etwas veränderten Bindungsenergie, andererseits in einer schmaleren Emissionsstruktur im Spektrum nach Belegung bei 100 K (insbesondere nach 0.8 L).
Sehr viel deutlichere Unterschiede finden sich dagegen in den Penning-Spektren unter vergleichbaren Bedingungen (siehe Kapitel IV.2). Während das Penning-Spektrum nach kleiner Belegung bei 100 K Strukturen zeigte, die eindeutig mit molekularem NCCN in Verbindung zu bringen waren, wurden die strukturlosen Metastabilenspektren nach Belegung bei 300 K auf dissoziiertes Dizyan zurückgeführt.
Für Bindungsenergien oberhalb von 5.8 eV wird lediglich eine sehr schwache, breite Struktur gefunden, die aber ebenfalls im Spektrum der reinen Pd(100)-Oberfläche vorliegt (bei Anregung mit HeI-Photonen). Diese Struktur zeigt eine Abhängigkeit von der Anregungsenergie und ist charakteristisch für das reine Palladium (107).
Werden größere Mengen NCCN adsorbiert (mehr als 1 L), so beginnt die Entwicklung von zunächst breiten Strukturen bei 7.3 eV und 8.5 eV, die mit zunehmender Belegung an Intensität und Schärfe gewinnen (Abbildung 31). Die bei niedrigen Bedeckungen alleine auftretende Struktur bei 5.8 eV nimmt ebenfalls an Intensität zu, bleibt aber gegenüber den anderen Strukturen schwächer und ist in der Abbildung 31 nach einer Belegung von 6 L als Schulter des 7.3 eV-Peak zu erkennen.
Entsprechend den Ergebnissen der Desorptionsspektroskopie

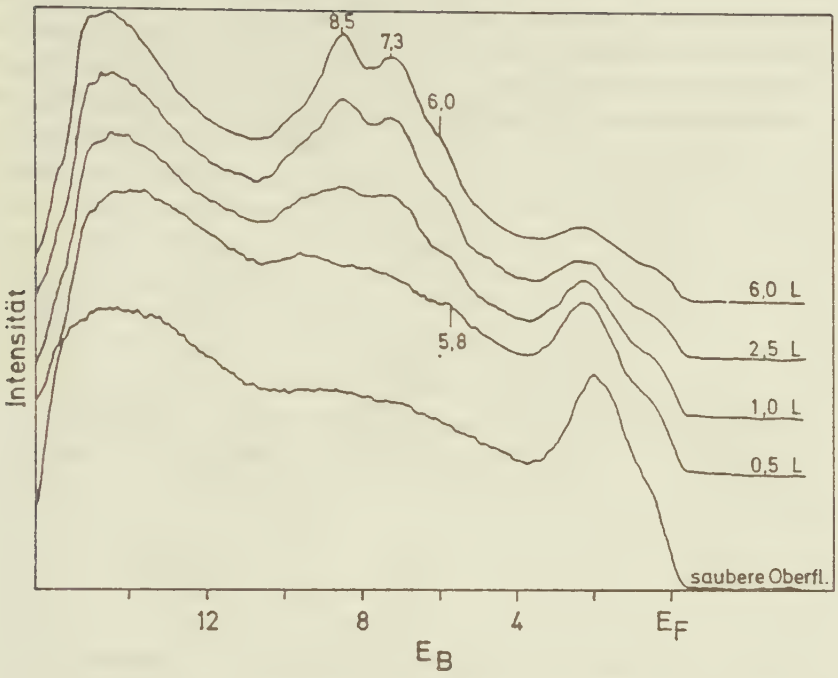


Abb.31 : UV-Photoelektronenspektren nach zunehmender Belegung von NCCN bei 100 K

beginnt bei Belegungen von mehr als 1 L bei 100 K das Wachstum von Mehrfachschichten. Die intensiven Peaks bei 6 eV, 7.3 eV und 8.5 eV sind demnach eindeutig auf die kondensierte Lage zurückzuführen. Mit weiter steigender Belegung verringert sich der Abstand zwischen den Strukturen auf ungefähr 1.1 eV; gleichzeitig wird ein kontinuierlicher Shift zu noch höheren Bindungsenergien festgestellt, was auf eine Änderung des Relaxationsshifts (104,105) mit zunehmendem Lagenabstand von der Metalloberfläche zurückzuführen ist. In direktem Zusammenhang mit der Multilagenbildung steht auch der starke Intensitätsrückgang der Emission aus dem Pd-d-Band.

Da bei der Adsorption bei 100 K bereits ein Multilagenwachstum einsetzt, bevor die erste Lage (Chemisorptionslage) gesättigt ist (siehe TDS-Resultate), erfordert die Untersuchung der reinen Chemisorptionslage entweder eine Belegung bei erhöhter Temperatur (200 K), oder eine Desorption der Multilagen (Heizen bis 200 oder 220 K) nach Adsorption bei 100 K.

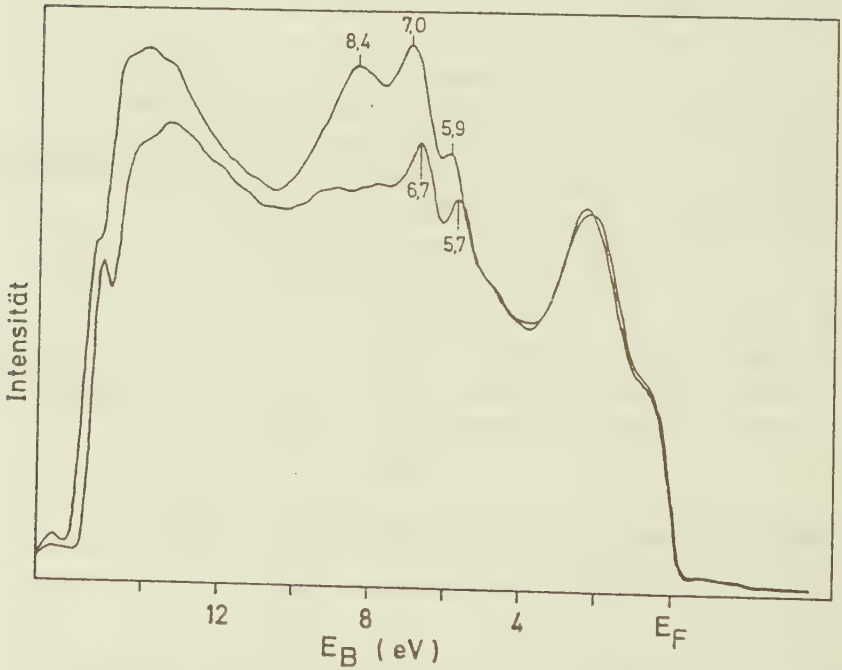


Abb. 32 : UV-Photoelektronenspektren nach:
5 L NCCN bei 100 K (oberes Spektrum),
5 L NCCN bei 100 K und anschließender Desorption der Multilagen (Heizen bis 220 K) (unteres Spektrum)

Die Abbildung 32 zeigt entsprechend ein Photoelektronenspektrum nach Belegung von 5 L bei 100 K (oberes Spektrum), und ein zweites nach anschließender Desorption der höheren Lagen,

so daß ausschließlich die reine Chemisorptionslage zurückbleibt. Die beiden Spektren sind hier auf eine gleiche d-Band-Intensität normiert worden. Wegen des geringen Einflusses der Metalloberfläche auf die höheren Lagen wird hier eine zur Gasphase analoge Reihenfolge der Orbitale erwartet. Das Gasphasen-Photoelektronenspektrum von NCCN (53) ergibt folgende Zuordnung der Bindungsenergien zu den Orbitalen :

$1\pi_u$ - 15.6 eV
$4\sigma_u$ - 14.8 eV
$5\sigma_g$ - 14.5 eV
$1\pi_g$ - 13.5 eV

Entsprechend sind die Strukturen des Mehrfachschichtenspektrums (obere Kurve in Abb. 32) zuzuordnen:

8.4 eV - $1\pi_u$
7.0 eV - $5\sigma_g$ und $4\sigma_u$
5.9 eV - $1\pi_g$

Der Unterschied dieser Werte zu den Gasphasenwerten ist auf die Austrittsarbeit des Substrats und den Relaxationsshift (104,105) zurückzuführen.
Die Separation zwischen den Niveaus in der adsorbierten Phase stimmt nicht ganz überein mit den in der Gasphase gefundenen Werten. Der Grund ist in einer Überlagerung der Strukturen der kondensierten Phase mit den Strukturen der ersten Lage zu sehen (bei der in Abb. 32 durchgeführten Belegung von 6 L liegt wahrscheinlich erst eine zweite Lage vor).
Das Spektrum der reinen Chemisorptionslage (untere Kurve in der Abbildung 32) zeigt zwei intensive Peaks bei Bindungsenergien von 5.7 eV und 6.7 eV. Daneben werden zwei schwächere Strukturen bei etwa 7.8 eV und 9 eV beobachtet. Der kontinuierliche Shift der Peaks des Multilagenspektrums zum Spektrum der reinen Chemisorptionslage läßt es sinnvoll erscheinen, auch in der Chemisorptionslage eine - gegenüber der Gasphase - unveränderte Reihenfolge der Niveaus anzunehmen.

Der 6.7 eV-Peak ist dementsprechend auf das 5σ-Orbital (einschließlich 4σ-Orbital), der 5.7 eV-Peak auf das $1\pi_g$-Orbital zurückzuführen. Diese Annahme wird unterstützt durch die Tatsache, daß bei HREELS-Messungen am gleichen System (102) für die Schwingungsfrequenzen des chemisorbierten NCCN-Moleküls nur geringfügige Abweichungen gegenüber der Gasphase festgestellt wurden. Damit wird der geringe Einfluß der Chemisorption auf das Molekül selbst deutlich. Zusätzlich kann angeführt werden, daß die beiden Strukturen (5.7- und 6.7 eV) direkt mit dem relativ schwach gebundenen Chemisorptionszustand (Desorptionsmaximum bei 247 K - siehe Abb. 18) korre-

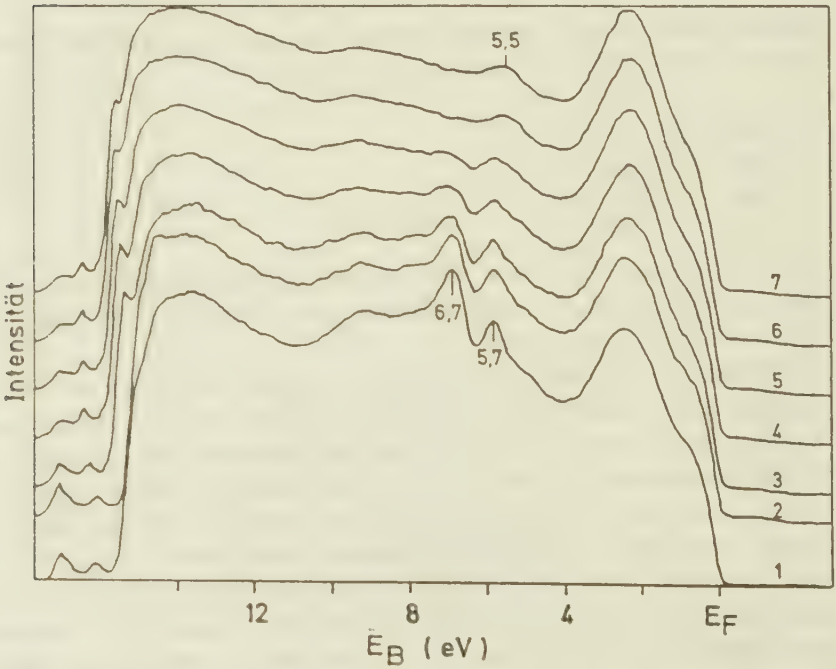


Abb.33 : UV-Photoelektronenspektren nach Adsorption von 2 L NCCN bei 200 K (1) und anschließender schrittweiser Desorption (2-7) : 2: 235 K, 3: 240 K, 4: 247 K, 5: 252 K, 6: 255 K, 7: 258 K

liert sind. Anhand der Abbildung 33 läßt sich der unmittelbare Zusammenhang zwischen diesem Chemisorptionszustand und den intensiven Strukturen im Photoelektronenspektrum gut demonstrieren. Die Kurve 1 der Abbildung 33 zeigt das Spektrum nach Adsorption von 2 L NCCN bei 200 K, was zu einer weitgehend gesättigten reinen Chemisorptionslage führt. Die Kurven 2 bis 7 stellen die Spektren nach schrittweiser Desorption des Chemisorptionszustandes (247 K) dar. Nach Heizen bis 258 K (Kurve 7) ergibt sich schließlich ein Spektrum, wie es auch nach Adsorption von etwa 0.5 L bei 300 K beobachtet wird. Die Sequenz der Photoelektronenspektren in Abb. 33 entspricht genau der Situation der Abbildung 27, wo die schrittweise Desorption des Chemisorptionszustandes mit der Penning-Spektroskopie verfolgt wird.
Die schwache Struktur bei 7.8 eV in Abb. 32 und 33 ist - entsprechend der energetischen Reihenfolge des Gasphasenspektrums - mit der Emission aus dem $1\pi_u$ -Orbital zu erklären. Die breite Struktur bei 9 eV läßt sich wahrscheinlich als Satellitenstruktur interpretieren, also als Mehrfachanregung. Unterstützt wird diese Interpretation durch Messungen mit anderen Anregungsenergien, wo diese Struktur nicht beobachtet wird (108).

IV.3.3 Winkelaufgelöste UPS-Messungen zur Aufklärung der Adsorbatsymmetrie

Unter der Voraussetzung, daß sich die adsorbierten Moleküle in einer bestimmten Symmetrie auf der Oberfläche anordnen, kann dem Adsorbatsystem eine Symmetriegruppe (im gruppentheoretischen Sinne) zugeordnet werden, wobei die einzelnen Molekülorbitale jeweils zu einer irreduziblen Darstellung dieser Symmetriegruppe gehören. Für die Photoemission ergibt sich damit ein durch die Symmetrie definierter Anfangszustand.
Wie in Kapitel II.2 beschrieben ist, können die Übergangsma-

trixelemente für den Photoemissionsprozeß unter bestimmten Voraussetzungen Null werden. Im Experiment werden dazu "einfache" Bedingungen gewählt wie ein totalsymmetrischer Endzustand (normale Emission) und polarisiertes Licht. Durch das polarisierte Licht ist das den Prozeß bestimmende Vektorpotential der Photonen in seiner Orientierung festgelegt und gehört damit ebenfalls einer irreduziblen Darstellung an. Gruppentheoretische Überlegungen führen zu Auswahlregeln, die bei vorgegebener Orientierung des Vektorpotentials und totalsymmetrischem Endzustand Übergangsverbote für bestimmte Anfangssymmetrien definieren. Detallierte Beschreibungen dazu finden sich in der Literatur (61-63).

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen stand nur unpolarisiertes Licht zur Verfügung, so daß durch Änderung des Einfallswinkels der Photonen lediglich der Anteil der einzelnen Komponenten des Vektorpotentials variiert werden konnte. Bei flachem Einfall (70 Grad zur Oberflächennormalen) lag überwiegend die z-Komponente vor, bei steilem Einfall (25 Grad zur Oberflächennormalen) überwiegend die x- und y-Komponente. Zunächst sollen die winkelabhängigen Messungen vorgestellt werden, um anschließend verschiedene Modelle für die Adsorptionssymmetrie zu diskutieren.

Die Abbildung 34 zeigt zwei Photoelektronenspektren nach Adsorption von 5 L NCCN bei 100 K und anschließender Desorption der Multilagen. Die durchgezogene Kurve stellt das Spektrum dar, welches unter einem Einfallswinkel von 70 Grad (zur Oberflächennormalen) aufgenommen wurde, die gestrichelte Kurve entsprechend das Spektrum unter einem Einfallswinkel von 25 Grad. In beiden Fällen werden die Elektronen in normaler Emission nachgewiesen. Das 70 Grad-Spektrum zeigt wieder die beiden deutlichen Strukturen bei 5.7 eV und 6.7 eV. Außerdem wird eine schwache Emission bei etwas höheren und niedrigeren Bindungsenergien festgestellt. Unter einem Einfallswinkel von 25 Grad dagegen wird eine signifikante Abnahme aller Intensitäten beobachtet. Im unteren Teil der Abbildung 34 ist das (zweifach vergrößerte) Differenzspektrum dargestellt (25 Grad-Spektrum subtrahiert vom 70 Grad-Spektrum).

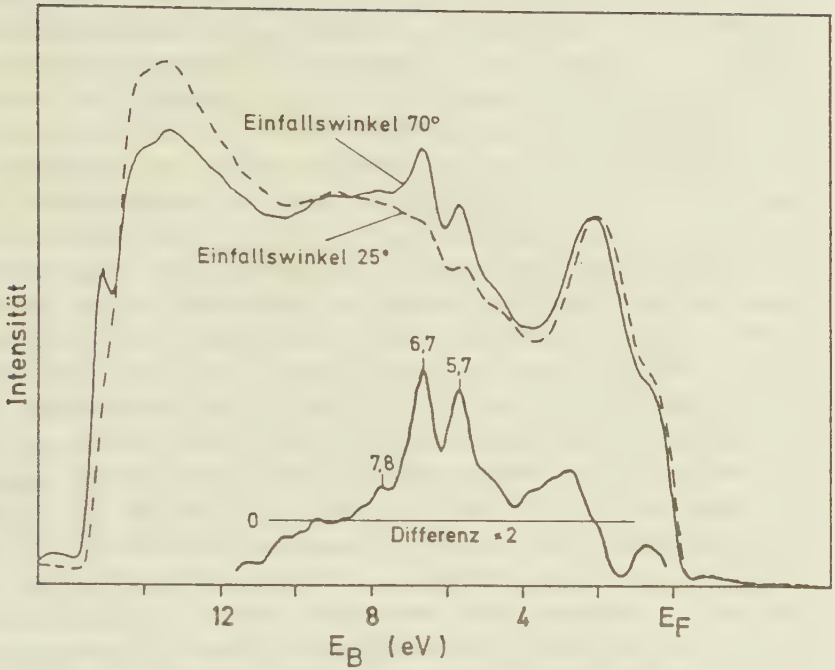


Abb.34 : UV-Photoelektronenspektren nach Adsorption von 5 L NCCN bei 100 K und anschließender Desorption der Multilagen (Heizen bis 220 K)

Das stark polarisationsabhängige Verhalten der Strukturen verdeutlicht, daß eine Adsorbatsymmetrie vorhanden ist. In diesem Zusammenhang sollen im folgenden einige Modelle für die Adsorptionssymmetrie vorgeschlagen und diskutiert werden.

a) Molekül senkrecht stehend (linear)

Auf der (100)-Fläche kann die Adsorption eines NCCN-Moleküls entweder auf einem Vierfachplatz oder auf einem Brückenplatz stattfinden. Im Falle der senkrechten Adsorption auf einem

Vierfachplatz liegt eine C_{4V}-Symmetrie vor, auf einem Brükkenplatz eine C_{2V}-Symmetrie. Entsprechend den Charaktertafeln (siehe z.B. Cotton - 106) lassen sich den einzelnen Orbitalen irreduzible Darstellungen der Gruppen zuordnen. In beiden Symmetriegruppen gehören die σ-Orbitale (5σ- und 4σ-Orbital) zur Darstellung A_1, da sie unter Anwendung jeder Symmetrieopertion in sich selbst übergehen. Die π-Orbitale dagegen gehören in keinem Fall zur Darstellung A_1. Aufgrund der Auswahlregeln kann aber nur ein zur Darstellung A_1 gehörender Anfangszustand in Normalenrichtung emittieren, sofern mit P-Licht gearbeitet wird, bzw. mit großem Anteil der z-Komponente des Vektorpotentials, was in diesem Fall durch den Einfallswinkel von 70 Grad erfüllt ist. In der senkrechten Adsorptionssymmetrie müßten demnach die beiden Strukturen bei 5.7 eV und 6.7 eV mit den beiden σ-Orbitalen erklärt werden. Da sich aber mit zunehmender Belegung bis zu den Multilagen ein konstanter Abstand von 1 eV zwischen diesen beiden Peaks verfolgen läßt, der Abstand zwischen dem 4σ- und dem 5σ-Niveau in der Gasphase (und übertragbar auch in den kondensierten Lagen) dagegen nur 0.35 eV beträgt, führt eine Zuordnung dieser beiden Peaks hier zu einem Widerspruch. In Übereinstimmung mit Ergebnissen von HREELS-Messungen (102) wird die senkrechte Adsorptionssymmetrie dadurch mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen.

b) Molekül linear, flach liegend

In diesem Modell erfordert die (100)-Unterlage sowohl für den Vierfach-, als auch für den Brückenplatz eine C_{2V}-Symmetrie. Im Gegensatz zur Gasphase oder zum Fall der senkrechten Adsorption ist in dieser Konfiguration allerdings die Entartung der beiden zueinander senkrechten Komponenten der π-Orbitale aufgehoben, so daß für beide π-Orbitale unterschieden werden muß zwischen einem π(senkrecht)- und einem π(parallel)-Orbital. Die Abbildung 35 zeigt die zu betrachtenden Orbitale des NCCN-Moleküls in einer Schemazkizze und soll - im Zusam-

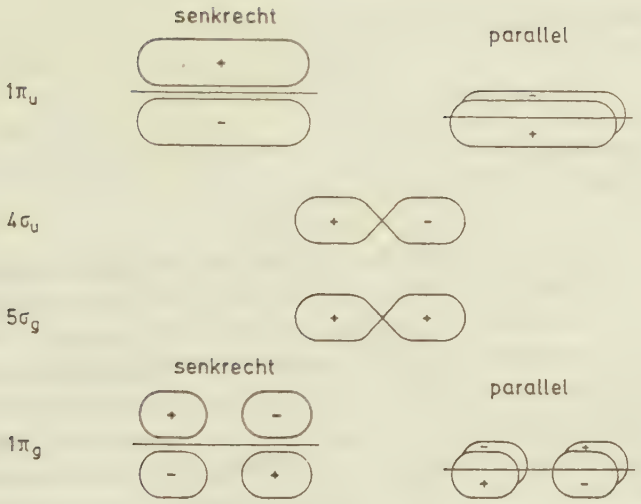


Abb.35 : schematische Darstellung der vier Valenz-Orbitale des NCCN-Moleküls

menhang mit der C_{2V}-Charaktertafel - eine anschauliche Hilfe geben bei der Zuordnung zu den Darstellungen.

Die C_{2V}-Charaktertafel ist:

C_{2V}	E	C_2	S_v	S'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Damit gehören die Orbitale (Anfangszustände) des adsorbierten NCCN zu folgenden Darstellungen:

$1\pi_u^{\perp}$ (senkrecht) : A_1
$1\pi_u^{\parallel}$ (parallel) : B_2
$4\sigma_u$: B_1
$5\sigma_g$: A_1
$1\pi_g^{\perp}$ (senkrecht) : B_1
$1\pi_g^{\parallel}$ (parallel) : A_2

Da nur das $1\pi_u^{\perp}$ - und das 5σ-Orbital zur Darstellung A_1 gehören, sollte in dieser Adsorptionssymmetrie der 6.7 eV-Peak dem $1\pi_u^{\perp}$-Orbital und der 5.7 eV-Peak entsprechend dem 5σ-Orbital zuzuordnen sein. Dieses Ergebnis steht damit aber im Widerspruch zu der vorher durchgeführten Zuordnung. Auch die drastischen Änderungen in den Penningspektren bei Übergang von kleinen Bedeckungen zur gesättigten Chemisorptionslage lassen sich mit einer ausschließlich flachen Adsorptionssymmetrie nicht in Übereinstimmung bringen.

c) Molekül flach liegend, leicht gewinkelt

In dieser in Abbildung 36 schematisch skizzierten Geometrie ist lediglich eine 2-zählige Drehachse vorhanden, so daß die Symmetriegruppe C_2 vorliegt.

Die Charaktertafel für diese Gruppe ist :

C_2	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

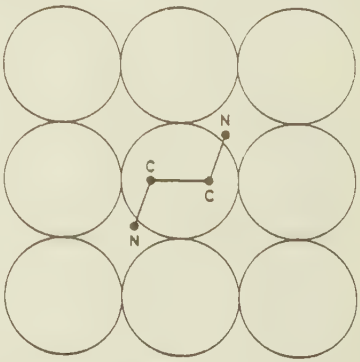


Abb. 36 : Modell für die Chemisorption von NCCN in der C_2-Symmetrie

Mit Hilfe der in Abbildung 35 skizzierten Orbitale lassen sich die Darstellungen zuordnen :

$1\pi_u^{\perp}$(senkrecht) : A
$1\pi_u^{\parallel}$(parallel) : B
$4\sigma_u$: B
$5\sigma_g$: A
$1\pi_g^{\perp}$(senkrecht) : B
$1\pi_g^{\parallel}$(parallel) : A

Dieses Modell zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, da sowohl der 5σ- als auch der $1\pi_g^{\parallel}$-Zustand emittieren dürfen. Für die Resultate der Penning-Spektroskopie dagegen lassen sich mit diesem Modell keine Erklärungen geben.

d) 1. Molekül gekrümmt, in der Ebene oder N-Atome aus der Ebene heraus
2. Molekül schräg aus der Ebene geneigt

Die Abbildung 37 stellt das gekrümmte Molekül (Fall 1) schematisch dar. In diesem Fall existiert nur eine Spiegelebene senkrecht zur C-C-Achse des Moleküls, so daß eine C_s-Symmetrie vorliegt. Diese Symmetrie bleibt auch erhalten, wenn die N-Atome aus der Oberflächenebene herauszeigen, wobei ein Sonderfall existiert: Wenn bei zunächst flacher Lage eine Drehung der C-C-Achse um 90 Grad ausgeführt wird, so geht das System in die bereits diskutierte C_{2V}-Symmetrie über (mit zwei zueinander senkrechten Spiegelebenen und einer zweizähligen Drehachse).
Die C_s-Charaktertafel ist :

C_s	E	S_h
A'	1	1
A''	1	-1

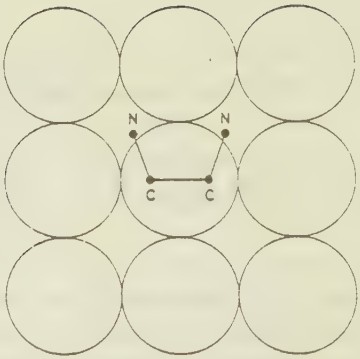


Abb.37 : Modell für die Chemisorption von NCCN in der C_s-Symmetrie (Spiegelebene senkrecht zur C-C-Achse)

Der Fall 1. ergibt entsprechend folgende Darstellungen:

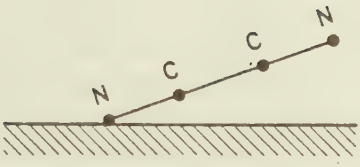
$1\pi_u^{\perp}$(senkrecht) : A'
$1\pi_u^{\parallel}$(parallel) : A'
$4\sigma_u$: A''
$5\sigma_g$: A'
$1\pi_g^{\perp}$(senkrecht) : A''
$1\pi_g^{\parallel}$(parallel) : A''

Wie bei dem vorher diskutierten Modell der C_{2v}-Symmetrie findet sich auch hier ein Widerspruch zu der vorgenommenen Zuordnung der Orbitale zu den Strukturen des Spektrums.

Der 2. Fall - dargestellt in der Abbildung 38 - behandelt das schräg aus der Ebene geneigte Molekül. Hier liegt ebenfalls eine C_s-Symmetrie vor mit einer in der Molekülachse liegenden Spiegelebene. Das Molekül kann dabei auch in gekrümmter oder gekniekter Form adsorbiert sein, solange es nicht die C_s-Symmetrie verletzt. In diesem 2. Fall gehören die Anfangszustände zu folgenden Darstellungen:

$1\pi_u^{\perp}$(senkrecht) : A'
$1\pi_u^{\parallel}$(parallel) : A''
$4\sigma_u$: A'
$5\sigma_g$: A'
$1\pi_g^{\perp}$(senkrecht) : A'
$1\pi_g^{\parallel}$(parallel) : A''

Abb.38 : Modell für das schräg chemisorbierte NCCN in der C_s-Symmetrie (Spiegelebene in der Molekülachse)



Mit Ausnahme der Parallel-Komponenten der π-Orbitale gehören alle Zustände zur Darstellung A', was zu einer guten Übereinstimmung mit den Experimenten führt, da für diese Zustände hier eine Emission in Normalenrichtung nicht verboten ist. Zusätzlich erlaubt das Modell der schräg chemisorbierten Moleküle eine plausible Erklärung der drastischen Veränderungen der Penningspektren beim Übergang von kleinen Bedeckungen zur gesättigten Chemisorptionslage.

Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse der UV-Photoelektronenspektroskopie noch einmal zusammengefaßt und mit den Resultaten der Penning-Spektroskopie verglichen werden. Nach Adsorption bei 300 K zeigt das UP-Spektrum in guter Übereinstimmung mit älteren Arbeiten eine breitere Struktur bei 5.5 eV. Das Metastabilen-Spektrum unter denselben Bedingungen ist weitgehend unstrukturiert, was zu der Deutung führt, daß der Abregungsprozeß im wesentlichen über den Kanal der Resonanzionisation stattfindet. In diesem Fall (300 K-Adsorption) liefert das UP-Spektrum eine "direkte" Information über das Adsorbat, indem die 5.5 eV-Struktur mit den Molekül-Orbitalen der CN-Gruppen identifiziert wird, das Metastabilen-Spektrum dagegen liefert aufgrund des hier vorliegenden Abregungsprozesses (Resonanzionisaton anstatt des z.B. bei CO gefundenen Penningprozesses) Informationen über eine mögliche Adsorptionsgeometrie des CN.
Die gesättigte Chemisorptionslage (nach Adsorption bei 200 K)

zeigt zwei deutliche Emissionsmaxima, die dem $1\pi_g^{\perp}$-Orbital (5.7 eV) und der Überlagerung des $5\sigma_g$- mit dem $4\sigma_u$-Orbital (6.7 eV) des undissoziierten NCCN zugeordnet werden. Die schwache Struktur bei 7.8 eV wird entsprechend dem $1\pi_u^{\perp}$-Orbital zugeordnet. Im Penning-Spektrum zeigt sich unter denselben Bedingungen im wesentlichen nur eine sehr intensive Emissionsstruktur bei 6.8 eV, die auf die σ-Orbitale zurückgeführt wird. Dieser markante Unterschied zwischen den beiden Spektroskopien ist auf die extreme Oberflächenempfindlichkeit der Penning-Spektroskopie gegenüber UPS zurückzuführen, wobei die deutlich bevorzugte Wechselwirkung der Metastabilen mit den σ-Orbitalen zu der Interpretation führt, daß die NCCN-Moleküle in einer schräg geneigten Konfiguration auf der Oberfläche chemisorbiert sind.

Symmetriebetrachtungen im Zusammenhang mit winkelabhängigen UPS-Messungen an der gesättigten Chemisorptionslage favorisieren die C_s-Symmetrie, was in guter Übereinstimmung mit der Interpretation der geneigt adsorbierten Moleküle steht. In diesem Bild führen Penning-Spektroskopie und UPS zu einer übereinstimmenden Deutung.

Nach Adsorption bei 200 K kann analog zur Penning-Spektroskopie auch in der Photoelektronenspektroskopie ein Bereich kleiner Bedeckungen (bis ungefähr 0.5 L) deutlich qualitativ von der gesättigten Chemisorptionslage unterschieden werden. Im Penningspektrum wird ein Übergang von drei schwachen Strukturen zu einem sehr intensiven Emissionspeak beobachtet. Entsprechend zeigt sich im Photoelektronenspektrum ein Übergang von einer schwachen, breiten Struktur zu zwei intensiven Peaks. Übereinstimmend wird dieses Ergebnis interpretiert mit einem Übergang von flach gebundenen NCCN-Molekülen (bei niedriger Bedeckung) zu schräg geneigt adsorbierten Molekülen in der gesättigten Chemisorptionslage.

IV.4. Ergebnisse der LEED-Untersuchungen

Adsorption von NCCN bei 300 K

Nach Belegung der Pd(100)-Oberfläche mit NCCN bei 300 K wird keine Änderung der Struktur gegenüber der sauberen Oberfläche festgestellt, die (1x1)-Reflexe der Pd(100)-Fläche erscheinen lediglich etwas diffuser. Damit stimmt dieses Ergebnis mit den meisten in der Tabelle 2 aufgeführten Untersuchungen überein. Eine Ausnahme zeigt die Adsorption von NCCN auf der Ruthenium(100)-Oberfläche (99). Hier werden nach Adsorption bei Raumtemperatur - abhängig von der Belegung - c(2x4)-, (3x3)- und c(4x8)-Strukturen gefunden. Die zweite Ausnahme bildet das System Ni(111)/NCCN (96), wo nach der Belegung bei 300 K zunächst keine Struktur beobachtet wird, nach Heizen bis 400 K aber eine (6x6)-Struktur entsteht. Für die verschiedenen Pt- und Cu-Flächen sowie für Ag(110) und Rh(100) (siehe Tabelle 2) wurden keine Strukturen mit LEED gefunden.

Adsorption von NCCN bei 100 K

Wie im Fall der Raumtemperaturadsorption zeigt sich auch nach der Adsorption bei 100 K keine Überstruktur. Wird die Probe dagegen bis 220 K geheizt (nach Belegung von mindestens 1 L bei 100 K), so entwickelt sich eine c(2x2)-Struktur. Weiteres Heizen bis etwa 250 K (Desorption der reinen Chemisorptionslage) läßt eine schwache p(2x2)-Struktur entstehen, wobei die c(2x2)-Reflexe dominieren. Das Heizen der Probe zu noch höheren Temperaturen bewirkt eine immer weitergehende Abschwächung der LEED-Reflexe, so daß schließlich keine Strukturen mehr zu erkennen sind.
Die Tatsache, daß bei 100 K keine Überstruktur beobachtet werden kann, ist mit einer ungeordneten Adsorption der Moleküle zu erklären. Damit in guter Übereinstimmung steht das Resultat der Desorptionsspektroskopie, daß die Bildung von

Mehrfachschichten beginnt, bevor die erste Lage gesättigt ist. Die nach Heizen bis 220 K gefundene c(2x2)-Struktur dagegen charakterisiert die geordnete Chemisorptionslage der undissoziierten NCCN-Moleküle.

Direkt korreliert mit der Desorption des Chemisorptionszustandes (247 K, siehe Abb. 18 bzw. 19) ist das Verschwinden der c(2x2)-Struktur bzw. der Übergang zur diffusen p(2x2)-Struktur. Die c(2x2)-Struktur steht damit ebenfalls in Zusammenhang mit den beiden Emissionsmaxima in den Photoelektronenspektren (5.7 eV und 6.7 eV) sowie dem intensiven 6.8 eV-Peak in den Penning-Spektren.

Aus den winkelabhängigen UPS-Messungen (Abb. 34) und damit zusammenhängenden Symmetriebetrachtungen wurde für die gesättigte Chemisorptionslage auf eine C_s-Symmetrie der adsorbierten NCCN-Moleküle geschlossen. Entsprechend dem Resultat der Penning-Spektroskopie ist die gesättigte Chemisorptionslage eine Lage schräg adsorbierter Moleküle. Somit kann die c(2x2)-Struktur direkt der Lage der in C_s-Symmetrie schräg adsorbierten kompletten NCCN-Moleküle zugeordnet werden. Die schwache p(2x2)-Struktur oberhalb von 250 K ist dementsprechend auf die dissoziierten Moleküle zurückzuführen.

Ein Vergleich mit anderen Systemen (bezüglich LEED-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen) kann nur mit der Rhodium-(100)-Fläche (98) vorgenommen werden, wo sich nach der Belegung mit NCCN bei 110 K - wie im Fall der Pd(100)-Oberfläche - ebenfalls keine Strukturen nachweisen lassen. Die Autoren berichten nicht über das mögliche Entstehen einer Struktur beim Aufheizen der Probe.

An den übrigen in der Tabelle 2 aufgeführten Systemen wurden keine Untersuchungen mit LEED bei tiefen Temperaturen durchgeführt.

V. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ein erheblicher Teil der vorliegenden Arbeit umfaßt den Aufbau einer experimentell komplexen Apparatur, die sich zusammensetzt aus einer Meßkammer - für die eigentlichen Oberflächenuntersuchungen - und einer möglichst intensiven Quelle von metastabilen Atomen.

Die Strahlapparatur zur Erzeugung der metastabilen Atome wurde nach dem Konstruktionsprinzip einer bereits erprobten Anlage neu konzipiert und verbessert. Mit dieser Neukonzeption wurde eine Metastabilenquelle geschaffen, welche den angestrebten hohen Strahlstrom noch übertreffen konnte. Dementsprechend ließ sich die Meßdauer bei der Penning-Spektroskopie gegenüber älteren Anlagen (z.B. 43) signifikant reduzieren, was bei oberflächenphysikalischen Untersuchungen ein außerordentlich wichtiger Aspekt ist. Nach verschiedenen Testmessungen, die der Bestimmung und Optimierung der Strahleigenschaften dienten, wurde die Penning-Spektroskopie erstmals an adsorbiertem Dizyan (NCCN) eingesetzt. Daneben wurden die Standardmethoden UPS, TDS und LEED angewendet. Insbesondere unter Berücksichtigung der Resultate der Penning-Spektroskopie ergeben die vorliegenden Untersuchungen erstmals ein konsistentes Bild über adsorbiertes Dizyan im Bereich von 100 bis 300 K.

Das Adsorptionsverhalten von NCCN auf Pd(100) zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit und läßt sich durch drei verschiedene Phasen bezüglich der Bindungsstärke charakterisieren. Nach höheren Belegungen bei 100 K findet eine Kondensation des NCCN statt. Die schwache van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen führt zur Ausbildung von festem dreidimensionalen Dizyan. Ähnlich wie in der Gasphase lassen sich hier die weitgehend ungestörten Molekülorbitale des NCCN sowohl mit UPS, als auch mit der Penning-Spektroskopie nachweisen.

Bei erhöhter Adsorptionstemperatur, aber noch unterhalb von 250 K, findet keine Multilagenbildung statt und es entwickelt sich eine Chemisorptionslage aus undissoziierten NCCN-Mole-

külen. Oberhalb von 250 K dissoziiert Dizyan auf der Pd(100)-Fläche in einzelne CN-Einheiten. Die Belegung von Pd(100) mit NCCN bei 300 K führt in TDS zu drei Desorptionszuständen α, β_1 und β_2. Die entsprechenden Elektronenspektren bei der Wechselwirkung mit metastabilen Atomen führen zu der Deutung, daß einerseits dissoziiertes Dizyan auf der Oberfläche gebunden ist (oberhalb von 250 K), andererseits eine flache oder weitgehend flache Adsorptionskonfiguration der CN-Einheiten vorliegt. Die Photoelektronenspektren nach Belegung bei 300 K zeigen lediglich eine breite Struktur bei einer Bindungsenergie von 5.5 eV, was auf die überlagerte Emission aus dem 1π- und dem 5σ-Orbital des CN zurückgeführt wird. Die Adsorption von NCCN auf Pd(100) führt nicht zu Überstrukturen im LEED.

Während eine Belegung bei 100 K in keinem Fall zu einer LEED-Überstruktur führt, entwickelt sich bei einer Adsorptionstemperatur von 200 K eine geordnete Lage von undissoziierten NCCN-Molekülen, die durch eine schwache c(2x2)-Struktur charakterisiert wird. Sowohl mit UPS, als auch mit der Penning-Spektroskopie lassen sich in diesem Fall (200 K-Adsorption) die Molekül-Orbitale der undissoziierten NCCN-Moleküle identifizieren.

Mit der Penning-Spektroskopie wird eine bedeckungsabhängige Änderung der Adsorptionsgeometrie der NCCN-Moleküle (bei 200 K) beobachtet: Bei niedriger Bedeckung sind die Moleküle flach gebunden, in der gesättigten Chemisorptionslage dagegen in einer schräg geneigten Geometrie.

Winkelaufgelöste UPS-Messungen für s- und p-polarisiertes Licht führen zu dem Resultat, daß in der gesättigten Chemisorptionslage eine C_s-Symmetrie der NCCN-Moleküle vorliegt, wobei die lineare Struktur des Moleküls erhalten bleibt. Dieses Ergebnis steht damit in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Modell der schräg adsorbierten Moleküle.

Im Gegensatz zum assoziativ chemisorbierten NCCN-Molekül, das in den durchgeführten Untersuchungen bereits gut charakterisiert werden konnte, bleiben für das dissoziativ adsorbierte noch Fragen offen. So zeigt UPS lediglich eine breite Struk-

tur, die keine eindeutige Zuordnung zu den Molekül-Orbitalen des CN zuläßt. Reine Penning-Spektren ließen sich von adsorbiertem CN nicht gewinnen, da die Abregung der metastabilen Atome dominant über den "Konkurrenzprozeß" - Resonanz-Ionisation - stattfindet. In diesem Zusammenhang erscheinen Messungen an adsorbiertem HCN sinnvoll, da bei dieser Spezies im gesamten Temperaturbereich einzelne CN-Gruppen vorliegen (im Gegensatz zu NCCN). Weitere interessante Ergebnisse sind von Koadsorptions-Experimenten von NCCN und Alkali-Metallen auf Übergangsmetallen zu erwarten, da die Alkali-Adsorption zu einer starken Austrittsarbeitserniedrigung führt, was wiederum eine Unterdrückung des Resonanzionisationsprozesses zur Folge hat. Somit sollten sich reine Penning-Spektren auch von einzelnen CN-Einheiten gewinnen lassen. In beiden Fällen - HCN-Adsorption und Koadsorptions-Experimente mit Alkalimetallen - besteht die Erwartung, daß eine bessere Charakterisierung von CN möglich wird.

Die Penning-Spektroskopie hat sich hier als eine Methode erwiesen, die gegenüber UPS den Vorteil der extremen Oberflächenempfindlichkeit aufweist. Diese Methode gewinnt ausschließlich Informationen aus der äußeren Adsorbatlage, wobei sogar die Größe und die Orientierung einzelner Molekül-Orbitale spektroskopiert werden kann. Die Penning-Spektroskopie bietet sich damit als eine Meßmethode an, die als eine Erweiterung der Standardmethoden zu wesentlichen Informationen eines Adsorbatsystems führen kann.

VI. LITERATUR-VERZEICHNIS

1 F.M. Penning, Naturwissensch. 15 (1927), 818

2 F.M. Penning, Zeitschr. f. Phys. 46 (1928), 335

3 M.L.E. Oliphant, Proc. Roy. Soc. A 127 (1930), 373

4 M.L.E. Oliphant, P.B. Moon, Proc. Roy. Soc. A 127 (1930), 388

5 H.S.W. Massey, Proc. Cambr. Phil. Soc. 26 (1930), 386

6 A. Cobas, W.E. Lamb, Phys. Rev. 65 (1944), 327

7 H. Hagstrum, Phys. Rev. 96 (1954), 336

8 H. Hagstrum, Phys. Rev. Lett. 43 (1979), 1050

9 H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, S.W. Wang, K. Gerard, H. Haberland, Phys. Rev. Lett. 42 (1979), 1082

10 H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann, Surf. Sci. 100 (1980), L461

11 H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann, in : Springer Series in Chemical Physics, Vol. 17, "Inelastic Particle-Surface-Collisions", Taglauer, Heiland, S.73, Berlin 1981

12 H. Conrad, G. Doyen, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann, H. Haberland, Chem. Phys. Lett. 88 (1982), 281

13 H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann, B. Woratschek, H. Haberland, Surf. Sci. 117 (1982), 98

14 T. Shibata, T. Hirooka, K. Kuchitsu, Chem. Phys. Lett. 30 (1975), 241

15 T. Munakata, T. Hirooka, K. Kuchitsu, J. Electr. Spectr. 13 (1978), 219

16 T. Munakata, T. Hirooka, K. Kuchitsu, J. Electr. Spectr. 18 (1980), 51

17 V. Cermak, J. Chem. Phys. 44 (1966), 3781

18 H. Hotop, A. Niehaus, Z. Phys. 215 (1968), 395

19 H. Nakamura, J. Phys. Soc. Jap. 26 (1969), 1473

20 W.H. Miller, J. Chem. Phys. 52 (1970), 3563

21 A. Niehaus, aus: "Advances in Chemical Physics", Vol. 45, Teil 2 :"The Exited State in Chemical Physics", S. 399, Herausgeb. J.Wm. Mc Gowan, Wiley, London, 1981

22 H. Haberland, Y.T. Lee, P.E. Siska, aus: "Advances in Chemical Physics", Vol. 45, Teil 2 : "The Exited State in Chemical Physics", S. 487, Herausgeb. J.Wm. Mc Gowan, Wiley, London,1981

23 H. Hotop, A. Niehaus, Z. Phys. 228 (1969), 68

24 H. Conrad, Habilitationsschrift, München, 1983

25 E. Ritter, Diplomarbeit, München, 1984

26 D.S.C. Yee, C.E. Brion, J. Electr. Spectr. Rel. Phen., 8 (1976), 313

27 W. Sesselmann, B. Woratschek, G. Ertl, J. Küppers, Surf. Sci. 146 (1984), 17

28 B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl, H. Haberland, Phys. Rev. Lett. 55 (1985), 611

29 W. Sesselmann, H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, B.Woratschek, H. Haberland, Phys. Rev. Lett. 50 (1983), 446

30 B. Woratschek, W. Sesselmann, G. Ertl, H. Haberland, Phys. Rev. Lett. 55 (1985), 1231

31 F. Bozso, J. Arias, C. Hanrahan, R.M. Martin, J.T. Yates,Jr., H. Metiu, Surf. Sci. 136 (1984), 257

32 F. Bozso, J. Arias, C.P. Hanrahan, J.T. Yates,Jr., R.M. Martin, H. Metiu, Surf. Sci. 141 (1984), 591

33 F. Bozso, J. Arias, J.T. Yates,Jr., R.M. Martin, H. Metiu, Chem. Phys. Lett. 94 (1983), 243

34 F. Bozso,C.P. Hanrahan, J. Arias, H. Metiu, J.T. Yates,Jr., R.M. Martin, Surf. Sci. 128 (1983), 197

35 J. Arias, J. Lee, J. Dunaway, R.M. Martin, H. Metiu, Surf. Sci. 159 (1985), L433

36 J. Lee, J. Arias, C. Hanrahan, R.M. Martin, H. Metiu, Surf. Sci. 165 (1986), L95

37 R.Unwin, W. Stenzel, A. Garbout, H. Conrad Rev. Sci. Instrum. 55 (1984), 1809-1813

38 F.B. Dunning, A.C.H. Smith, R.F. Stebbings, J. Phys. B 4 (1971), 1683

39 R.F. Stebbings, Proc. Roy. Soc. A 241 (1957) 270

40 F.P. Netzer, Surf. Sci. 61 (1976), 343

41 B. Brutsohi, H. Haberland, J. Phys. E 10 (1977), 90

42 B. Brutsohi, H. Haberland, J. Phys. E 13 (1980), 150

43 H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann, Surf. Soi. 121 (1982), 161

44 R. Campargue, A. Lebehot, 9th. Int. Symp. on Rare Field Gas Dynamios (1974), Göttingen, edit. M. Becker, M. Fiebig, p. C 11

45 H. Hotop, A. Niehaus, A. L. Schmeltekopf, Z. Phys. 229 (1969), 1

46 E.S. Fry, W.L. Williams, Rev. Soi. Instrum. 40 (1969), 1141

47 K. Wandelt, Habilitationssohrift, Münohen, 1980

48 M. Soheffler, K. Horn, A.M. Bradshaw, K.Kambe, Surf. Soi. 80 (1979), 69

49 K. Horn, M. Soheffler, A.M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. 41 (1978), 822

50 W. Sesselmann, Dissertation, Münohen, 1983

51 H. Conrad, M.E. Kordesoh, W. Stenzel, unveröffentlioht

52 J. Lee, C.P. Hanrahan, J. Arias, R.M. Martin, H. Metiu, Surf. Soi. 161 (1985), L543

53 D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle, "Moleoular Photoelectron Speotrosoopie", Wiley, London, 1970

54 D.E. Eastman, J.K. Cashion, Phys. Rev. Lett., 27 (1971), 1520

55 G. Ertl, J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim, 1974

56 B. Feuerbacher, B. Fitton, R. Willis, "Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces", Wiley, London, 1978

57 C.R. Brundle, Surf. Sci., 48 (1975), 99

58 A.M. Bradshaw, L.S. Cederbaum, W. Domcke, "Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Gases Adsorbed on Metal Surfaces", aus: Structure and Bonding , Vol. 24, Springer Verlag, Berlin, 1975

59 A.M. Bradshaw, D. Menzel, "Photoelectron Spectroscopy and Surface Chemistry", aus: Topics in Surface Chemistry, Plenum Press, New York, 1978

60 E.W. Plummer, W. Eberhardt, "Angle-Resolved Photoemission as a Tool for the Study of Surfaces", aus: Advances in Chemical Physics, Vol. 49, Wiley, New York, 1982

61 N.V. Richardson, A.M. Bradshaw, "Symmetry and the Electron Spectroscopy of Surfaces", aus: Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Vol. 4, edit. C.R. Brundle, Baker Acad. Press, 1981

62 M. Scheffler, A.M. Bradshaw, "The Electronic Structure of Adsorbed Layers", aus: The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogenous Catalysis, edit. by D.A. King, D.P. Woodruff, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1983

63 M. Scheffler, K. Kambe, F. Forstmann, Solid State Com.,25 (1978), 93

64 J.W. Davenport, Phys. Rev. Lett., 36 (1976), 945

65 P. Hoffmann, K. Horn, A.M. Bradshaw, Surf. Sci. 105 (1981), L260

66 C.L. Allyn, T. Gustafsson, E.W. Plummer, Chem. Phys. Lett., 47 (1977), 127

67 P.A. Redhead, Vacuum 12 (1962), 203

68 P.A. Redhead, Trans. Faraday Soc., 57 (1961),641

69 D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell, "Chemisorption", Butterworths, London, 1964

70 F.C. Tompkins, "Chemisorption of Gases on Metals", Acad. Press, London, 1978

71 D.A. King, Surf. Sci. 47 (1975), 384

72 E. Clementi, H. Clementi, J. Chem. Phys.,36 (1962), 2824

73 A.D. McLean, M. Yoshimine, IBM J. of Res. Dev., May 1968, und Ergänzungstabellen dazu : "Tables of Linear Molecule Wave Functions"

74 L.S. Cederbaum, W. Domcke, W. von Niessen, Chem. Phys. 10 (1975), 459

75 C.E. Dateo, M. Dupuis, W.A. Lester,Jr., J. Chem. Phys. 83 (1985), 265

76 C. Fridh, L. Asbrink, E. Lindholm, Chem. Phys. 27 (1978), 169

77 T. Kihara, O. Matsuoka, T. Aoyama, Chem. Phys. Lett. 84 (1981), 68

78 D.M.P. Holland, A.C. Parr, D.L. Ederer, J.B. West, J.L. Dehmer, Int. J. Mass Spec. Ion Phys. 52 (1983), 195

79 A.S. Parkes, R.E. Hughes, Acta Cryst. 16 (1963), 734

80 "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", Kohlenstoff, Teil D 1, Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen, Herausgeber: Gmelin-Institut, Verlag Chemie, Weinheim, 1971

81 T.K. Brotherton, J.W. Lynn, Chem. Rev. 59 (1959), 841

82 D.F. Shriver, "The Ambident Nature of Cyanide", aus : Structure and Bonding, Vol. 1, Springer Verlag, Berlin, 1966

83 A.G. Sharpe, "The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals", Acad. Press, London, 1976

84 Terlain, Y. Larher, Surf. Sci. 125 (1983), 304

85 F.P. Netzer, Surf. Sci. 52 (1975), 709

86 H. Conrad, J. Küppers, F. Nitschke, F.P. Netzer, Chem. Phys. Lett. 46 (1977), 571

87 H. Conrad, J. Küppers, F. Nitschke, F.P. Netzer, J. Catal. 52 (1978), 186

88 R.A. Wille, F.P.Netzer, J.A.D. Matthew, Surf. Sci. 68 (1977), 259

89 M.E. Bridge, R.A. Marbrow, R.M. Lambert, Surf. Sci. 57 (1976), 415

90 M.E. Bridge, R.M. Lambert, Surf. Sci. 63 (1977), 315

91 F.P. Netzer, R.A. Wille, Surf. Sci. 74 (1978), 547

92 W. Hoffmann, E. Bertel, F.P. Netzer, J. Catal. 60 (1979), 316

93 J.R. Kingsley, D. Dahlgren, J.C. Hemminger, Surf. Sci. 139 (1984), 417

94 F. Solymosi, J. Kiss, Surf. Sci. 108 (1981), 368

95 D.A. Outka, S.W. Jorgensen, C.M. Friend, R.J. Madix, J. Mol. Catal. 21 (1983), 375

96 J.C. Hemminger, E.L. Muetterties, G.A. Somorjai, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979), 62

97 N.D. Spencer, R.M. Lambert, Surf. Sci. 104 (1981), 63

98 F. Solymosi, L. Bugyi, Surf. Sci. 147 (1984), 685

99 N.J. Gudde, R.M. Lambert, Surf. Sci. 124 (1983), 372

100 G. Wedler, "Adsorption", Verlag Chemie, Weinheim, 1970

101 K.J. Laidler, "Chemical Kinetics",Mc Graw-Hill, London, 1965

102 M.E. Kordesch, W. Stenzel, H. Conrad, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 39 (1986), 89

103 H. Pulm, B. Marquardt, H.-J. Freund, R. Engelhardt, K. Seki, U. Karlsson, E.E. Koch, W. von Niessen, Chem. Phys. 92 (1985), 457

104 G. Kaindl, T.-C. Chiang, D.E. Eastman, F.J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. 45 (1980), 1808

105 T.-C. Chiang, G. Kaindl, D.E. Eastman, Sol. State Commun. 36 (1980), 25

106 F.Albert Cotton, "Chemical Applications of Group Theorie", Wiley-Interscience, New-York, 1963

107 D.R. Lloyd, C.M. Quinn, N.V. Richardson, Surf. Sci. 63 (1977), 174

108 M.E. Kordesch, H. Conrad, K. Besenthal, unveröffentlicht

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 1982 bis Juni 1986 in der Abteilung Oberflächenphysik des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem durchgeführt.

Herrn Prof. A.M. Bradshaw danke ich für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit.

Besonders danke ich Herrn Dr. Horst Conrad für die ausgezeichnete Betreuung des Projekts "Penning-Spektroskopie" sowie für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und seinen stetigen Einsatz.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Kaindl bedanke ich mich für sein Interesse und für seine Funktion als zweiter Gutachter.

Herrn Dr. Martin E. Kordesch danke ich für die vielen technisch-wissenschaftlichen Ratschläge und seine zeitweilige Unterstützung bei der Ausrüstung der Ultra-Hoch-Vakuum-Kammer.

Herrn Dr. Gennaro Chiarello danke ich für die Hilfe bei der Durchführung eines großen Teils der Experimente.

Bei Herrn Dr. K. Kambe bedanke ich mich für seine freundliche Bereitschaft zu nützlichen Gesprächen über Adsorbatsymmetrien.

Für die gute Ausführung der technischen Zeichnungen danke ich Frau Karin Pfeiffer.

Den Mitarbeitern der technischen Werkstätten spreche ich meinen Dank aus für die sorgfältige Durchführung der vielen feinmechanischen Arbeiten.

Lebenslauf

Als Sohn des Kantors Wilhelm Besenthal und seiner Ehefrau Christa, geb. Rauterberg, wurde ich am 16.11.1954 in Winsen/Luhe geboren.

Schulbesuch:

1961 - 1965	Grundschule in Winsen/Luhe
1965 - 1973	Gymnasium in Winsen/Luhe Abschluß: Abitur

Studiengang:

1974 - 1981	Studium der Physik an der Universität Hamburg. Diplomarbeit im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg bei Prof. Dr. F. Thieme. Thema der Diplomarbeit: "Untersuchungen zur Chemisorption von CO an (110)-Cu-Ni-Oberflächen" Abschluß: Diplom-Physiker
ab 9/1981	In der Lagerstättenabteilung der Firma Preussag AG - Erdöl und Erdgas in Hannover angestellt.
seit 7/1982	Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. A.M. Bradshaw in der Abteilung Oberflächenphysik des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem.

Berlin, im Juni 1986

Klaus Besenthal